

**BRUNO FERNANDO NOWACKI**

**POLÍMEROS QUIRAIS CONJUGADOS PARA APLICAÇÃO EM METAMATERIAIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Leni C. Akcelrud

**CURITIBA**

**2015**

Nowacki, Bruno Fernando

Polímeros quirais conjugados para aplicação em metamateriais /  
Bruno Fernando Nowacki. – Curitiba, 2015.

113 f. : il., tabs.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setores  
de Tecnologia e de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em  
Química.

Orientador: Leni C. Akcelrud

Bibliografia: p. 106-113

1. Polímeros. 2. Metamateriais. I. Akcelrud, Leni C. II. Título.

CDD 572.33

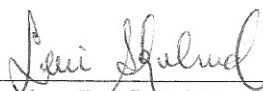
TERMO DE APROVAÇÃO

POLÍMEROS QUIRAIS CONJUGADOS PARA APLICAÇÃO EM METAMATERIAIS

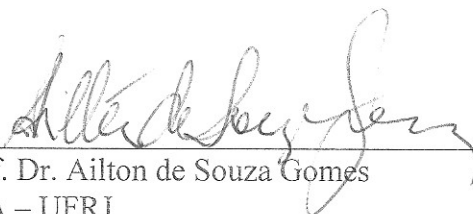
por

**BRUNO FERNANDO NOWACKI**

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



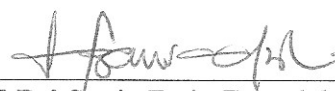
Orientador: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Leni Campos Akcelrud  
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Ailton de Souza Gomes  
IMA – UFRJ



Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevêdo  
IFSC – USP



Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sonia Faria Zawadzki  
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. João Batista Marques Novo  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 14 de abril de 2015.

*Dedico esta tese aos meus pais,  
irmãos, sobrinhos, amigos e  
especialmente, à minha esposa  
Adriana.*

## AGRADECIMENTOS

À minha querida orientadora Leni pelo conhecimento, oportunidade e principalmente por sempre ter acreditado em mim ao longo destes 10 anos de pesquisa juntos.

À CAPES, CNPq pelo suporte financeiro durante o período de Doutorado.

Ao INEO pelas inúmeras colaborações que geraram publicações.

Aos amigos do grupo LaPPS Denis e Claudio, pela cumplicidade, amizade, companheirismo, discussões científicas sempre produtivas e claro, as muitas e boas risadas.

Ao Cristiano Zanlorenzi pela concepção dos dados teóricos, ideias oportunas e pela grande amizade.

Ao Murilo e Daiane pela ajuda na aquisição e discussão dos espectros de RMN.

Ao professor Paras Prasad pelo apoio incondicional durante a minha estadia em Buffalo.

Ao Heong-sub Oh pelo auxílio na idealização dos polímeros.

Ao professor Alexander Baev (vulgo Sasha) pelo desenvolvimento dos parâmetros de quiralidade e suporte teórico.

À Professora Debora Balogh do departamento de Química da USP de São Carlos pela realização das medidas de massa molar.

À Professora Marilda Munaro do LACTEC pelas medidas de DSC.

Ao Professor Ronilson Barbosa pela correção dos relatórios anuais.

Aos meus pais Maura e Élio, pelo amor incondicional e por me incentivarem em todas as minhas decisões que tomei na minha vida

À Luciana e André, que além de irmãos, são meus segundos “pais”.

À minha esposa Adriana, sem ela nada teria sentido e à Nina, nossa filha canina.

Aos meus sobrinhos Pedro, Nicolas Maria Eduarda e Manuela, à minha Sogra Filomena, à minha cunhada Carolina, enfim, à toda minha família pela paciência e confiança ao longo desta empreitada.

À Patrícia e Dirceu pelo carinho e preocupação para que tudo desse certo ao longo deste trabalho.

Ao Diego Sebastian pela eterna amizade.

À UTFPR e aos membros do DAQBi pelo apoio.

E à todos que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização da presente Tese de Doutorado.

*“A natureza me destinou às atividades tranquilas da ciência,  
tornando-a meu prazer supremo.”* Thomas Jefferson, 1809.

## PUBLICAÇÕES

Artigos publicados como autor no período do curso de doutoramento:

1. **Nowacki, B.**; deAzevedo, E. R.; Akcelrud, L., Solid-state NMR characterization of a series of copolymers containing fluorene, phenylene and thiophene units. *Polymer Testing* **2011**, *30*, 342-347.
2. **Nowacki, B.**; Grova, I. R.; Domingues, R. A.; Faria, G. C.; Atvars, T. D. Z.; Akcelrud, L., Photo- and electroluminescence in a series of PPV type terpolymers containing fluorene, thiophene and phenylene units. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2012**, *237*, 71-79.
3. **Nowacki, B.**; Oh, H.; Zanolrenzi, C.; Jee, H.; Baev, A.; Prasad, P. N.; Akcelrud, L., Design and Synthesis of Polymers for Chiral Photonics. *Macromolecules* **2013**, *46*, 7158-7165.
4. Tozoni, J. R.; Guimarães, F. E. G.; Atvars, T. D. Z.; **Nowacki, B.**; Marileta, A.; Akcelrud, L.; Bonagamba, T. J., De-aggregation of a polyfluorene derivative in clay nanocomposites: A photophysical study. *European Polymer Journal* **2011**, *47*, 2259-2265.
5. Yamamoto, N. A. D.; Lavery, L. L.; **Nowacki, B.**; Grova, I. R.; Whiting, G. L.; Krusor, B.; de Azevedo, E. R.; Akcelrud, L.; Arias, A. C.; Roman, L. S., Synthesis and Solar Cell Application of New Alternating Donor-Acceptor Copolymers Based on Variable Units of Fluorene, Thiophene, and Phenylene. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 18641-18648.
6. Correa, D. S.; De Boni, L.; **Nowacki, B.**; Grova, I.; Fontes, B. D.; Rodrigues, P. C.; Tozoni, J. R.; Akcelrud, L.; Mendonca, C. R., Two-photon excitation and optical limiting in polyfluorene derivatives. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2012**, *50*, 148-153.
7. Ferreira, G. R.; **Nowacki, B.**; Magalhaes, A.; deAzevedo, E. R.; de Sa, E. L.; Akcelrud, L. C.; Bianchi, R. F., Controlling photo-oxidation processes of a polyfluorene derivative: The effect of additives and mechanism. *Materials Chemistry and Physics* **2014**, *146*, 212-217.
8. Nowacki, B.; Zanolrenzi, C.; Baev, A.; Prasad, P.N.; Akcelrud, L. A Model For Determination of Chirality Parameter in Chiral Conjugated Copolymers. *Em preparação*.

# SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	iii
PUBLICAÇÕES .....	v
LISTA DE FIGURAS .....	x
LISTA DE TABELAS.....	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS E ACRONISMOS .....	xvii
RESUMO .....	xx
ABSTRACT.....	xxi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Relevância .....	1
1.2. Justificativa .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Metamateriais .....	3
2.2. Capa de invisibilidade .....	5
2.3. Justificativa para o uso de estruturas helicoidais quirais como metamaterial .....	7
2.4. Polímeros helicoidais quirais.....	8
2.5. Polímeros conjugados .....	11
2.6. Conformações estruturais de polímeros conjugados.....	14
2.7. Processos fotofísicos .....	14
2.8. Polarimetria.....	15
2.9. Interação da luz circularmente polarizada com moléculas quirais .....	17
2.10. Espectroscopia de Dicroísmo Circular (CD) .....	18
2.11. Razão de dissimetria ( $g_{abs}$ ).....	20
2.12. Unidades estruturais .....	21
2.12.1. Fluoreno.....	21
2.12.2. Quinoxalina .....	22
2.12.3. Poliarenos .....	22
2.13. Polimerização - Policondensação de Suzuki.....	23
2.14. Cálculos teóricos.....	25



3. OBJETIVO GERAL .....	27
3.1. Objetivos específicos .....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
4.1. Reagentes e Solventes .....	29
4.2. Equipamentos .....	29
4.3. Métodos teóricos .....	30
5. EXPERIMENTAL .....	31
5.1. Síntese dos monômeros .....	31
5.1.1. 2,7-dibromo-9,9-bis(3-(propanoato de t-butila))fluoreno (1).....	31
5.1.2. 2,7-dibromo-9,9-bis(3-(ácido propiônico))fluoreno (2). ....	32
5.1.3. 2,7-dibromo-9,9-bis(3-((S)-2-metilbutil propanoato))fluoreno (M1). ....	32
5.1.4. 2,7-bis(4,4',5,5'-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-((S)-2-metilbutil propanoato))fluoreno (M2). ....	32
5.2. Síntese dos polímeros .....	33
5.2.1. Poli(9,9-bis(3-((S)-2-metilbutil propanoato))fluoreno) (LaPPS 61). ....	33
5.2.2. Poli(9,9-bis(3-((S)-2-metilbutilpropanoato))fluoreno-alt-5,8-(2,3- bis(fenil)quinoxalina)) (LaPPS 62).....	34
5.2.3. Poli(9,9-bis(3-((S)-2-metilbutilpropanoato))fluoreno-alt-1,4-fenileno)) (LaPPS 63). ....	34
5.2.4. Poli(9,9-bis(3-((S)-2-metilbutilpropanoato))fluoreno-alt-4,4'-bifenileno)) (LaPPS 64). .....	34
5.2.5. Poli(9,9-bis(3-((S)-2-metilbutilpropanoato))fluoreno-alt-1,4-naftaleno)) (LaPPS 65). .....	35
5.3. Preparação de filmes poliméricos .....	35
5.3.1. Preparação de filmes para estudo da variação de temperatura de tratamento térmico ( <i>annealing</i> ).....	35
5.3.2. Preparação de filmes para estudo da variação de espessura .....	36
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	37
6.1. PRIMEIRA PARTE - CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS .....	38
6.1.1. Síntese dos monômeros .....	38
6.1.1.1. Caracterização do 2,7-dibromo-9,9'-bis(3-(terc-butilpropanoato))fluoreno) (1) ....	38
6.1.1.2. Caracterização do 2,7-dibromo-9,9'-bis(3-(ácido propanóico))fluoreno) (2).....	42

6.1.1.3. 2,7-dibromo-9,9-bis(3-((S)-2-metilbutil propanoato))fluoreno (M1) .....	46
6.1.1.4. 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-((S)-2-metilbutil propanoato))fluoreno (M2) .....	50
6.1.2. Caracterização estrutural e térmica dos polímeros.....	53
6.1.2.1. Caracterização estrutural por RMN. ....	53
6.1.2.1.1. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do LaPPS61 .....	54
6.1.2.1.2. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do LaPPS62 .....	55
6.1.2.1.3. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do LaPPS63 .....	56
6.1.2.1.4. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do LaPPS64 .....	57
6.1.2.1.5. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do LaPPS65 .....	58
6.1.2.2. Caracterizações por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	59
6.1.2.3. Caracterizações por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	60
6.1.3. Conclusões da primeira parte - Caracterizações Estruturais .....	63
6.2. SEGUNDA PARTE - PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS, CÁLCULOS TEÓRICOS E MODELOS DE CORRELAÇÃO .....	65
6.2.1. Efeito da variação de temperatura de tratamento térmico e efeito da variação de espessura .....	65
6.2.1.1. Espectroscopia de UV-Vis e Espectroscopia de CD em filmes de LaPPS61 .....	66
6.2.1.2. Espectroscopia de UV-Vis e Espectroscopia de CD em filmes de LaPPS62 .....	69
6.2.1.3. Espectroscopia de UV-Vis e Espectroscopia de CD em filmes de LaPPS63 .....	74
6.2.1.4. Espectroscopia de UV-Vis e Espectroscopia de CD em filmes de LaPPS64 .....	78
6.2.1.5. Espectroscopia de UV-Vis e Espectroscopia de CD em filmes de LaPPS65 .....	82
6.2.2. Razão de dissimetria ( $g_{\text{abs}}$ ).....	86
6.2.3. Parâmetro de Quiralidade ( $\kappa$ ).....	88
6.2.4. Análise teórica .....	91
6.2.5. Avaliação geral das propriedades .....	99
6.2.5.1. Modelo 1: Equação matemática de correlação entre propriedades gerais e parâmetro de quiralidade ( $\kappa$ ).....	102
6.2.5.2. Modelo 2: Equação da reta de primeiro grau entre área do gráfico de radar e parâmetro de quiralidade .....	102
6.2.6. Conclusões da segunda parte – Propriedades Fotofísicas e Cálculos Teóricos...	103

7. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	105
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	106

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos materiais em relação às propriedades eletromagnéticas $\mu$ e $\epsilon$ para os quatro tipos de meios. (Adaptado da referência (6)).....	4
Figura 2 - a) A onda eletromagnética emitida ou refletida por um objeto, ao atravessar uma lente, sofre difração em materiais comuns. b) Ao substituir a lente comum por um metamaterial, as ondas são refratadas formando um foco interno na lente e um foco externo. c) Imagem da palavra "NANO" observada por microscopia eletrônica de varredura, d) microscópio de força atômica e e) microscópio ótico usando uma superlente (Adaptado da referência (7)). .....	5
Figura 3 - Incidência de radiação eletromagnética, representada pelas cores azul e vermelho em um objeto desprotegido (a) e em um objeto protegido pela capa de invisibilidade (b); Arquitetura da capa de invisibilidade fabricada com SRR (c); Imagem feita por microscopia de varredura eletrônica dos SRR em escala de 2 $\mu$ m (d).(Adaptado da referência (7)). .....	6
Figura 4 - a) Esquema ilustrativo de uma estrutura helicoidal quiral; b) simples hélice nanoestruturada de ouro; c) conjunto de hélices 9x9. (Adaptado das referências (12, 14)). .....	6
Figura 5 - a) imagens especulares do carbono $sp^3$ com quatro substituintes diferentes e b) imagens especulares do binol.....	7
Figura 6 – Esquema ilustrativo da indução de estruturas helicoidais pela interação com compostos quirais externo à cadeia polimérica. (Adaptado da referência(2)).....	9
Figura 7 – O esquema ilustrativo da esquerda representa o mecanismo de indução helicoidal de “efeito majoritário”, cujo sentido da hélice é determinado pelo excesso majoritário de um dos monômeros enantioméricos. O esquema da direita representa o princípio de sargentos e soldados, onde pequenas quantidades de monômeros quirais em um polímero majoritariamente aquiral, induz a formação de hélice no sentido preferencial. ....	10
Figura 8 - Ilustração de uma hélice randômica antes (a) e depois do tratamento térmico (b). .....	11

Figura 9 – Distribuição espacial dos orbitais moleculares do eteno. À direita os níveis energéticos dos orbitais ligantes e antiligantes. ....	12
Figura 10 – Estrutura química do poliacetileno que, após o processo de dopagem com iodo, promove a condução eletrônica ao longo da cadeia polimérica. ....	12
Figura 11 - Polímeros semicondutores com diversas aplicações: a) células orgânicas fotovoltaicas flexíveis (OPVC); b) Mostrador de imagens (OLED); c) Transistores Orgânicos (OFET); d) exemplo de LED emissor de luz azul construído com o polímero Poli[(9,9-dihexilfluorenodiilvinileno-alt-1,4-fenilenevinileno)-co-((9,9'-(3-t-butilpropanoato) fluoreno-1,4-fenileno)] (LaPPS42). ....	13
Figura 12 - Estruturas de polímeros conjugados sintetizados no LaPPS. a) poli(9,9-dihexilfluoreno)(LaPPS10) <sup>(51)</sup> ; b) poli(9,9-di-hexilfluorenodiilvinileno-alt-1,4-fenilenevinileno)(LaPPS16) <sup>(49, 59-61)</sup> ; c) poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodiilvinileno-alt-2,5-tiofeno) (LaPPS29) <sup>(62)</sup> e d) Poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodiilvinileno-alt-2,5-bis-tiofeno-4,5-benzotiadiazol) (LaPPS37) <sup>(56)</sup> ; poli(N-vinilcarbazol)(e); poli(p-hexilvinilfenileno)(f) e poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de antracênica)(g) (LaPPS03). ....	13
Figura 13 - a) Sindiotática chamada de fase $\beta$ e b) isotática do poli(9,9'-dioctilfluoreno). .	14
Figura 14 - Princípio de Frank-Condon: Transições permitidas entre o estado fundamental e o excitado e suas atribuições às bandas de absorção e fluorescência. ....	15
Figura 15 - Representação cartesiana da propagação da luz e seus componentes. ....	16
Figura 16 - Representação vetor resultante em ondas eletromagnéticas linearmente, circularmente e elipticamente polarizada (esquerda para direita). ....	16
Figura 17 - Luz circularmente polarizada (em vermelho) resultante da diferença de fase de $\pi/2$ entre os campos vertical (eixo x, em azul) e horizontal (eixo y, em verde). ....	17
Figura 18 - a) Somatório das ondas eletromagnéticas $E_L$ e $E_R$ sem desvio do eixo devido a inatividade óptica e b) somatório diferente de zero que fornece ângulo $\alpha$ entre o eixo original e o vetor resultante. ....	17
Figura 19 - a) Imagens especulares de estruturas antissimétricas, no caso, hélices no sentido horário (esquerda) e anti-horário (direita). b) Como possuem coeficientes de extinção diferentes, cada imagem especular irá interagir de forma diferente. ....	18

Figura 20 - Comparativo entre espectros de absorção (UV-VIS) e dicroísmo circular (CD). a) Na esquerda é apresentado o efeito <i>cotton</i> positivo e b) na direita o efeito <i>cotton</i> negativo.....	19
Figura 21 - Imagem do equipamento JASCO J-715 usado para medidas de dicroísmo circular.....	19
Figura 22 - Estrutura química do Fluoreno.....	21
Figura 23 - Estrutura química da Quinoxalina.....	22
Figura 24 – Estruturas químicas do fenileno, bifenileno e naftaleno (da esquerda para a direita).....	22
Figura 25 – Estruturas químicas dos derivados de organoboranos: a) ácido borônico, b) sal de trifluoroborato e c) éster borônico.....	23
Figura 26 – Mecanismo genérico da reação de acoplamento Suzuki usando catalisador de paládio(0), ácido borônico e carbonato como base.....	25
Figura 27 – Série de polímeros estudados nesta Tese.....	27
Figura 28 - Esquema ilustrativo da rota de síntese dos monômeros.....	31
Figura 29 - Rota de síntese genérica dos polímeros baseada na policondensação de Suzuki.....	33
Figura 30 – Mecanismo de reação de obtenção do composto (1).....	39
Figura 31 – Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do composto (1).....	40
Figura 32 – Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do composto (1).....	41
Figura 33 - Mecanismo de formação do composto (2).....	43
Figura 34 – Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do composto (2).....	44
Figura 35 – Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do composto (2).....	45
Figura 36 - Mecanismo de formação do composto M1.....	47
Figura 37 – Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do composto (M1).....	48
Figura 38 – Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do composto (M1).....	49

Figura 39 - Mecanismo da reação Miyaura para a formação do composto (M2). .....	50
Figura 40 – Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do composto (M2). .....	51
Figura 41 – Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do composto (M2). .....	52
Figura 42 – Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do LaPPS61. ....	54
Figura 43 – Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do LaPPS62. ....	55
Figura 44 – Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do LaPPS63. ....	56
Figura 45 – Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do LaPPS64. ....	57
Figura 46 – Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do LaPPS65. ....	58
Figura 47 - Curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos polímeros. ....	61
Figura 48 - Espectros de Absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular de filmes de LaPPS61 tratados termicamente. As setas indicam o lado da escala. ....	66
Figura 49 - Espectros de Absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular de filmes de LaPPS61 com diferentes espessuras. As setas indicam o lado da escala. ....	68
Figura 50 - (a) Gráfico de espessura dos filmes versus as máximas intensidades de UV-VIS e dicroísmo circular. (b) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do filme formado pela deposição da solução 40 mg/mL do LaPPS61. ....	69
Figura 51 - Espectros de Absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular de filmes de LaPPS62 tratados termicamente. As setas indicam o lado da escala. ....	70
Figura 52 – Estruturas químicas dos polímeros LaPPS61 e LaPPS62. As setas vermelhas indicam a proximidade das estruturas que podem acarretar em impedimentos estéricos indesejáveis. ....	71
Figura 53 - Espectros de Absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular de filmes de LaPPS62 com diferentes espessuras. As setas indicam o lado da escala. ....	72
Figura 54 - (a) Gráfico de espessura dos filmes versus as máximas intensidades de UV-VIS e dicroísmo circular. (b) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do filme formado pela deposição da solução 5 mg/mL do LaPPS62. ....	73

Figura 55 - Espectros de Absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular de filmes de LaPPS63 tratados termicamente. As setas indicam o lado da escala. ....	74
Figura 56 - Espectros de Absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular de filmes de LaPPS63 com diferentes espessuras. As setas indicam o lado da escala.....	75
Figura 57 – Mecanismo de formação de super estruturas agregadas. (Adaptado da referência(140)). ....	76
Figura 58 – Estrutura química do polímero LaPPS63. As setas vermelhas indicam a proximidade das estruturas que podem acarretar em impedimentos estéricos indesejáveis. ....	77
Figura 59 - (a) Gráfico de espessura dos filmes versus as máximas intensidades de UV-VIS e dicroísmo circular máximo. (b) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do filme formado pela deposição da solução 30 mg/mL do LaPPS63. ....	78
Figura 60 - Espectros de Absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular de filmes de LaPPS64 tratados termicamente. As setas indicam o lado da escala. ....	79
Figura 61 - Espectros de Absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular de filmes de LaPPS64 com diferentes espessuras. As setas indicam o lado da escala.....	80
Figura 62 - (a) Gráfico de espessura dos filmes versus as máximas intensidades de UV-VIS e dicroísmo circular. (b) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do filme formado pela deposição da solução 40 mg/mL do LaPPS64. ....	81
Figura 63 – Possibilidades rotacionais do copolímero LaPPS64.....	82
Figura 64 - Espectros de Absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular de filmes de LaPPS65 tratados termicamente. As setas indicam o lado da escala. ....	83
Figura 65 - Espectros de Absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular de filmes de LaPPS65 com diferentes espessuras. As setas indicam o lado da escala. ....	84
Figura 66 - (a) Gráfico de espessura dos filmes versus as máximas intensidades de UV-VIS e dicroísmo circular. (b) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do filme formado pela deposição da solução 40 mg/mL do LaPPS65. ....	85
Figura 67 - Estrutura química do polímero LaPPS65. ....	86
Figura 68 - Espectros de razão de dissimetria, $g_{abs}$ dos polímeros sintetizados. ....	87



Figura 69 – Espectros relativos aos parâmetros de quiralidade ( $\kappa$ ) dos polímeros sintetizados.....	90
Figura 70 - Geometrias otimizadas de confômeros helicoidais dos tetrâmeros de todos os polímeros sintetizados (átomos de hidrogênio omitidos). ....	92
Figura 71 – Níveis energéticos referentes à cada ângulo diedro entre as unidades fluoreno do LaPPS61. No detalhe, exemplo de conformações de menor energia vista de cima e vista de perfil. A seta indica a auto conversão entre estas conformações, na qual há uma barreira energética próximo ao ângulo zero. ....	95
Figura 72 - Projeções topológicas das estruturas dos polímeros baseados em dados experimentais e teóricos: a) largura, b) espessura, c) comprimento do período e d) comprimento do polímero helicoidal.....	96
Figura 73 - Espectros calculados de dicroísmo circular (CD): as linhas contínuas representam o espectro experimental e as barras coloridas representam a força rotacional téorica ( $R_{vel}$ ) para cada confômero, sendo barra escura para conformação R e barra clara para conformação S.....	98
Figura 74 – Estrutura química do PFBT.....	101
Figura 75 - Gráfico de radar para as propriedades que influenciam o parâmetro de quiralidade. ....	101
Figura 76 - Gráfico de correlação da área do gráfico de radar e o parâmetro de quiralidade. A linha vermelha representa a regressão linear com base em todos os polímeros, exceto o LaPPS65. ....	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Deslocamentos químicos de RMN de $^1\text{H}$ do composto (1) .....	40
Tabela 2 – Deslocamentos químicos de RMN de $^{13}\text{C}$ do composto (1).....	41
Tabela 3 – Deslocamentos químicos de RMN de $^1\text{H}$ do composto (2). ....	44
Tabela 4 – Deslocamentos químicos de RMN de $^{13}\text{C}$ do composto (2).....	45
Tabela 5 – Deslocamentos químicos de RMN de $^1\text{H}$ do composto (M1). ....	48
Tabela 6 – Deslocamentos químicos de RMN de $^{13}\text{C}$ do composto (M1). ....	49
Tabela 7 – Deslocamentos químicos de RMN de $^1\text{H}$ do composto (M2). ....	51
Tabela 8 – Deslocamentos químicos de RMN de $^{13}\text{C}$ do composto (M2). ....	53
Tabela 9 – Deslocamentos químicos de RMN de $^1\text{H}$ do LaPPS61.....	54
Tabela 10 – Deslocamentos químicos de RMN de $^1\text{H}$ do LaPPS62.....	56
Tabela 11 – Deslocamentos químicos de RMN de $^1\text{H}$ do LaPPS63.....	57
Tabela 12 – Deslocamentos químicos de RMN de $^1\text{H}$ do LaPPS64.....	58
Tabela 13 – Deslocamentos químicos de RMN de $^1\text{H}$ do LaPPS65.....	59
Tabela 14 - Valores obtidos por GPC.....	59
Tabela 15 – Valores de transição vítrea dos polímeros sintetizados. ....	62
Tabela 16 – Amostras selecionadas de cada polímero para o cálculo de parâmetro de quiralidade .....	89
Tabela 17 - Resultados dos cálculos de geometrias dos tetrâmeros.....	93
Tabela 18 - Resultados dos cálculos de espectros eletrônicos com base em tetrâmeros otimizados. ....	97
Tabela 19 - Fatores teóricos e experimentais dos polímeros. ....	100
Tabela 20 - Fatores teóricos e experimentais dos polímeros normalizados. ....	101

## LISTA DE ABREVIATURAS E ACRONISMOS

(1) – 2,7-dibromo-9,9-bis(3-(propanoato de terc-butila))fluoreno

(2) - 2,7-dibromo-9,9-bis(3-(ácido propiônico))fluoreno

B – Parâmetro óptico rotacional

C – Concentração em quantidade de matéria por volume (mol/L)

c – Velocidade da luz

CCD – Cromatografia de camada delgada

CD – Espectroscopia de dicroísmo circular (*circular dichroism*)

CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H – Ácido trifluoracético

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – Diclorometano

DFT – Teoria do funcional de densidade (*density functional theory*)

DMF – *N,N*-dimetilformamida

DMSO – *N,N*-dimetilsulfóxido

DNA – Ácido desoxirribonucleico

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

ε – Permissividade elétrica

ε<sub>L</sub> – Absortividade molar de hélices no sentido anti-horário

ε<sub>R</sub> - Absortividade molar de hélices no sentido horário

E – Campo elétrico

g<sub>abs</sub> – Fator de dissimetria ou razão de dissimetria.

GPC – Cromatografia por permeação em gel

H – Campo magnético

HCl – Ácido clorídrico

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Ácido sulfúrico

Hz – Hertz

I – Caminho óptico

$\kappa$  - Parâmetro de quiralidade

$K_2CO_3$  – Carbonato de potássio

kDa - kilodalton

KOAc – Acetato de potássio

$\lambda$  – Comprimento de onda

LaPPS61 - poli(9,9-bis(3-((S)-2-metilbutil propanoato))fluoreno)

LaPPS62 - poli(9,9-bis(3-((S)-2-metilbutilpropanoato))fluoreno-alt-5,8-(2,3-bis(fenil)quinoxalina))

LaPPS63 - poli(9,9-bis(3-((S)-2-metilbutilpropanoato))fluoreno-alt-1,4-fenileno))

LaPPS64 - poli(9,9-bis(3-((S)-2-metilbutilpropanoato))fluoreno-alt-4,4'-bifenileno))

LaPPS65 - poli(9,9-bis(3-((S)-2-metilbutilpropanoato))fluoreno-alt-1,4-naftaleno))

$\mu$  - Permeabilidade magnética

M1 – 2,7-dibromo-9,9-bis(3-((S)-2-metilbutil propanoato))fluoreno

M2 - 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-((S)-2-metilbutil propanoato))fluoreno

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

$M_n$  – Massa molar numérica média

$M_w$  – Massa molar ponderal média

$M_z$  – Massa molar Z

N – Concentração de moléculas

n - Índice de refração

NaOH – Hidróxido de sódio

$\omega$  – Frequência da luz

OFET – Transistor orgânico de efeito de campo (*organic field-effect transistors*)

OPVCS – Células orgânicas fotovoltaicas (*organic photovoltaic cells*)

PDI – Índice de polidispersão

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  - tetrakis(trifenilfosfina)paládio (0)

PFBT - poli(9,9-bis(3-(S)-3,7-dimetiloctilfluoreno-alt-3,6-benzotiadiazol)

Ph – fenil

pKa –  $-\log K_a$ ,  $K_a$  = Constante de acidez

PLED – Diodo polimérico emissor de luz (*polymer light emitting diode*)

PPV – poli(p-fenilenovinileno)

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RPM – Rotações por minuto

SRR - anéis ressonantes seccionados (*split ring resonators*)

SUNY – *State University of New York*

$[\Theta]$  – elipcidade molar em graus.L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>

TBAB – Brometo de tetrabutilamônio

TDDFT – Teoria do funcional de densidade dependente do tempo

Tg – Temperatura de transição vítrea

THF – Tetrahidrofurano

TMS – Tetrametilsilano

UV-Vis – Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível.

## RESUMO

---

Recentemente, o desenvolvimento de meios poliméricos que mimetizam as propriedades chaves dos metamateriais, como por exemplo o índice de refração negativo, tem emergido com alternativa. De maneira geral, a área da fotônica quiral está sendo redefinida pelo avanço das novas classes de materiais poliméricos relativamente flexíveis e de baixo custo, cuja atividade óptica não é acessível aos materiais, ditos naturais. Portanto, estes materiais são uma grande promessa para uso em metafotônica (manipulação de ondas eletromagnéticas por materiais nanoestruturados para controle da propagação de luz). Para aumentar a quiralidade e a atividade óptica associada, os materiais podem ser manipulados de várias maneiras, como por exemplo, a preparação de estruturas auto-montadas e fases colestéricas em cristais líquidos, ao passo que em sistemas poliméricos, estas morfologias podem ser induzidas por interações enantioseletivas com moléculas quirais pequenas ou por indutores de estruturas helicoidais em fibras poliméricas. Neste trabalho foram avaliados cinco novos polímeros conjugados com base em fluoreno quiral: LaPPS61 (homopolímero do fluoreno), LaPPS62 (copolímero contendo quinoxalina), LaPPS63 (copolímero contendo fenileno), LaPPS64 (copolímero contendo bifenileno) e LaPPS65 (copolímero contendo naftaleno). Todos os materiais foram sintetizados e caracterizados estruturalmente, e suas propriedades ópticas no estado sólido foram investigadas com o auxílio de técnicas espectroscópicas de UV-Vis e dicroísmo circular. Além disso, estudos teóricos foram feitos para auxiliar na compreensão dos fenômenos envolvidos e também para propor as conformações topológicas das estruturas helicoidais. Como resultado expressivo, o polímero LaPPS63 apresentou até o momento, o maior valor de parâmetro de quiralidade para materiais não dopados encontrados na literatura. Ademais, foram investigadas cinco propriedades intrínsecas dos polímeros (transição vítrea, massa molar, abertura de hélice, força rotacional e fator de dissimetria) e correlacionadas com o parâmetro de quiralidade, com o intuito de propor modelos a serem seguidos na confecção dos próximos polímeros quirais conjugados. Para a validação dos modelos, um polímero quiral estabelecido pela literatura foi aplicado e os resultados obtidos foram considerados satisfatórios.

## ABSTRACT

---

Recently, development of polymeric media mimicking the key properties of metamaterials, such as negative refractive index has emerged. Generally speaking, the whole area of chiral photonics is getting redefined with the advent of novel classes of flexible and low-cost chiral polymeric materials with optical activity non-accessible in materials called naturals. In this way, these materials hold great promise for use in metaphotonics (manipulation of electromagnetic waves in nano-engineered materials to control propagation of light). To enhance the chirality and optical activity associated, these materials can be manipulated in many ways, such as the preparation of self-assembling structures and cholesteric liquid crystals, whereas in polymer systems, these morphologies can be done by enantioselective interactions with small chiral molecules or initiating helical assembly of the polymeric fibrils. In this work, five new polymers based on chiral fluorene were evaluated: LaPPS61 (homopolymer of fluorene), LaPPS62 (copolymer containing quinoxaline), LaPPS63 (copolymer containing phenylene), LaPPS64 (copolymer containing biphenylene) and LaPPS65 (copolymer containing naphthalene). All materials were synthesized and characterized structurally and its optical properties in solid state were investigated using spectroscopy techniques such as, UV-Vis and Circular Dichroism. In addition, theoretical studies were done to assist the understanding phenomena involved and also, to propose topological conformations of helical structures. As an impressive result, the LaPPS63 showed at this moment, the highest chirality parameter for non-doped materials founded in literature. Furthermore, five intrinsic properties of these polymers (glass transition, molar masses, tightness, rotational strength and dissymmetry ratio) were investigated and correlated with chirality parameter, to aim models to be follow for next generations of chiral conjugated polymers. To validate these models, a chiral polymer established in literature was applied and the results were considers satisfactory.

# 1. INTRODUÇÃO

---

## 1.1. Relevância

A óptica é um ramo da ciência que estuda as propriedades e as formas de manipular a luz ou, de forma mais abrangente, ondas eletromagnéticas. O interesse por ondas eletromagnéticas remete a milênios, desde a época dos grandes pensadores gregos, mas somente no século XVII, os primeiros conceitos sobre a luz surgiram como a teoria da luz corpuscular e teoria da luz ondulatória, propostas por Issac Newton e Christiaan Huygens, respectivamente. Embora estes conceitos não estivessem completamente errados, eram contraditórios pois, em determinados experimentos, o comportamento da luz era visto como resultante de uma ação de uma entidade massiva e, em outros, o comportamento era tido como ondulatório. A partir de 1924, estas duas teorias foram reunidas pelo princípio da dualidade onda-partícula enunciada pelo físico Louis-Victor de Broglie, princípio que se tornou um dos pilares da mecânica quântica.

A evolução neste campo da ciência influenciou e mudou muitos aspectos do estilo de vida moderno, ao ponto que as aplicações fazem parte de maneira tão intrínseca do cotidiano que, de certa forma, acabam passando despercebidas. A internet, telecomunicações e aparelhos eletrônicos, além do surgimento de novas áreas dentro da astronomia, medicina, mineralogia e biologia, são algumas das aplicações diretas da ciência eletromagnética.

Propriedades como a luminescência, difração, refração, *laser* e polarização dos materiais são conceitos da física óptica bem estabelecidos pela literatura. Entretanto, certas propriedades ditas “não usuais”, ainda não estão completamente elucidadas e permanecem em desenvolvimento, como é o caso das propriedades ópticas dos metamateriais poliméricos.

## 1.2. Justificativa

As possibilidades de exploração científica e aplicações tecnológicas tornaram a pesquisa em materiais poliméricos com ênfase nas propriedades ópticas de metamateriais um assunto de fronteira, na Ciência e Tecnologia dos polímeros. Com a intenção de inaugurar no País a capacitação neste campo, o presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa da Universidade Federal do Paraná (LaPPS - UFPR), fundado em 2002 por iniciativa do IMMP (Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos - CNPq). O LaPPS tornou-se um ícone nacional na síntese de estruturas



poliméricas conjugadas complexas e os polímeros da sigla LaPPS têm sido aplicados e testados em dispositivos emissores de luz (LEDs), células solares, sensores, entre outros, além da avaliação de propriedades como óptica não-linear, degradação e análise conformacional no estado sólido. Em conjunto, parte da execução experimental foi feita no centro mais credenciado no assunto: *Institute for Lasers, Photonics and Biophotonics* na University of New York at Buffalo, sob a coordenação do Professor Paras Prasad, autoridade mundialmente reconhecida na área de fotônica. Os trabalhos desenvolvidos permitiram adquirir os conhecimentos de síntese, caracterização estrutural e avaliação das propriedades ópticas fundamentais de polímeros conjugados quirais com potencial aplicabilidade em metamateriais.

O presente trabalho propõe o desenvolvimento de novos materiais poliméricos e a avaliação de suas propriedades ópticas relativas aos metamateriais.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 2.1. Metamateriais

Metamateriais (meta, do grego antigo μετα [metà] = depois de, além), constituem uma classe especial de materiais estruturados em escala nanométrica cuja célula unitária é menor do que o comprimento de onda da luz incidente.<sup>(1-3)</sup> Isto permite que os metamateriais apresentem propriedades eletromagnéticas excepcionalmente incomuns, além daquelas apresentadas pelos materiais usuais.

O surgimento desta classe de materiais iniciou-se em 1967, quando o físico e pesquisador russo Viktor Veselago publicou seu trabalho teórico<sup>(4)</sup> que prediz a possibilidade de obter-se meios com índice de refração negativo ( $n$ ), através de permissividade elétrica relativa ( $\epsilon_r$ ) e permeabilidade magnética relativa ( $\mu_r$ ), ambas com valores negativos, simultaneamente. Na época, ele chamou estes meios de materiais “estranhos” ou “canhotos” (*left-handed materials*).

A partir das equações de Maxwell, pode-se definir índice de refração ( $n$ ) por:

$$n^2 = \epsilon_r \mu_r \quad (\text{Equação 1})$$

Em materiais naturais, cujo valores de permissividade elétrica relativa e a permeabilidade magnética relativa são positivos, a equação do índice de refração é dada por:

$$n = + \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (\text{Equação 2})$$

Contudo, a partir do trabalho de 1967, Veselago propôs a possibilidade de valores de permissividade elétrica e a permeabilidade magnética negativos, o índice de refração também poderá assumir valores negativos, como mostra a equação abaixo:

$$n = - \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (\text{Equação 3})$$

Somente no ano de 2000, a previsão de Veselago tornou-se realidade quando o prof. John B. Pendry<sup>(5)</sup>, do Colégio Imperial de Londres, apresentou o primeiro material canhoto com índice de refração negativo. A partir dessa data, os materiais canhotos passaram a ser conhecidos como metamateriais. Atualmente, as propriedades eletromagnéticas dos materiais estão classificadas em quatro categorias relativas à permissividade elétrica e à permeabilidade magnética dos meios, como está demonstrado

na Figura 1: materiais comuns, bandas plasmônicas dos metais, materiais ferromagnéticos e metamateriais. As setas indicam o comportamento de uma onda eletromagnética polarizada em relação a mudança de meio.

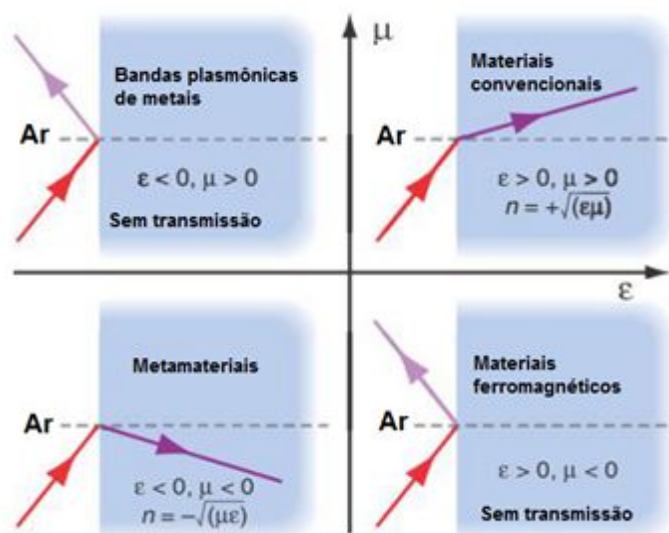


Figura 1 - Classificação dos materiais em relação às propriedades eletromagnéticas  $\mu$  e  $\epsilon$  para os quatro tipos de meios. (Adaptado da referência (6)).

Pendry demonstrou uma "superlente" na qual o limite de difração (obstáculo dos atuais microscópios óticos) dado pelos materiais comuns, não é observado em um metamaterial, como mostra a Figura 2.

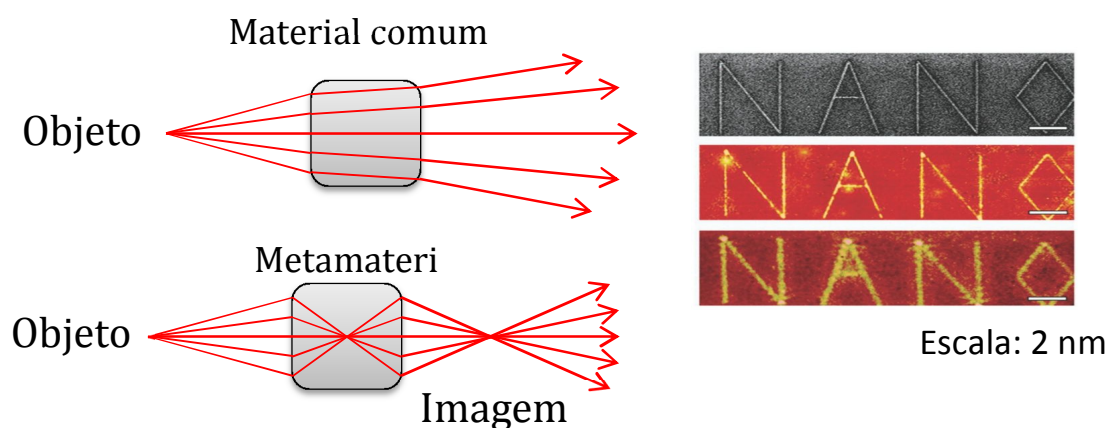


Figura 2 - a) A onda eletromagnética emitida ou refletida por um objeto, ao atravessar uma lente, sofre difração em materiais comuns. b) Ao substituir a lente comum por um metamaterial, as ondas são refratadas formando um foco interno na lente e um foco externo. c) Imagem da palavra "NANO" observada por microscopia eletrônica de varredura, d) microscópio de força atômica e e) microscópio ótico usando uma superlente (Adaptado da referência (7)).

Quatro anos depois, o primeiro experimento com permissividade elétrica e permeabilidade magnética efetivas negativas foi realizado na Universidade da Califórnia pelo grupo do professor David R. Smith<sup>(7)</sup>.

Em vista destas importantes descobertas sobre metamateriais e as propriedades de metafotônica, ano após ano, o número de publicações da comunidade científica tem aumentado drasticamente atingindo até o presente momento 10.340 artigos encontrados no portal *Web of Science*®.

O desenvolvimento tecnológico inerente aos metamateriais encontra aplicação em grande potencial em campos estratégicos como as "capas de invisibilidade", a fabricação de superlentes ópticas, guias de onda, sistemas de comunicação e captação de energia à laser e melhorias na estrutura de antenas e circuitos fotônicos.<sup>(1, 3, 8)</sup>

## 2.2. Capa de invisibilidade

Considerada uma das aplicações mais relevantes dos metamateriais, a capa de invisibilidade se baseia na possibilidade de omitir a presença de objetos através da sobreposição de um material com índice de refração negativo<sup>(9)</sup>. Em 2006, cientistas da Universidade de Duke (Estados Unidos)<sup>(10)</sup> e da Universidade de Ciência e Tecnologia de Hong Kong(China)<sup>(11)</sup>, demonstraram experimentalmente capas de invisibilidade ativas na região de micro-ondas.

Sabe-se que, quando irradiados por uma onda eletromagnética, o objeto apresenta uma região obscura chamada de penumbra. No caso de um observador estar presente atrás do objeto, o mesmo pode identificar a presença do fenômeno, como demonstrado na Figura 3a. Entretanto, caso o objeto esteja envolto de uma capa de invisibilidade, o observador posicionado atrás do objeto não "enxergaria" a presença do mesmo (Figura 3b). Inicialmente, as configurações dos dispositivos de capa de invisibilidade eram baseadas na forma de anéis ressonantes seccionados (*Split Ring Ressonators - SRR*), como mostra a Figura 3c. Os SRR são formados por um par de anéis metálicos concêntricos (Figura 3d) os quais produzem efeitos negativos de permeabilidade magnética e permissividade elétrica.

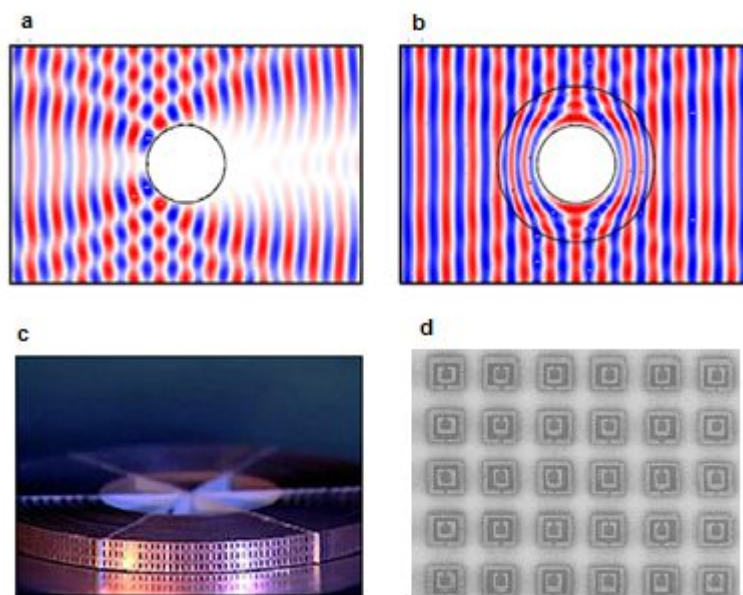


Figura 3 - Incidência de radiação eletromagnética, representada pelas cores azul e vermelho em um objeto desprotegido (a) e em um objeto protegido pela capa de invisibilidade (b); Arquitetura da capa de invisibilidade fabricada com SRR (c); Imagem feita por microscopia de varredura eletrônica dos SRR em escala de 2  $\mu\text{m}$  (d). (Adaptado da referência (7)).

Ainda em 2004, John B. Pendry propôs uma rota alternativa para a obtenção metamateriais, utilizando materiais helicoidais quirais (também conhecido como *Swiss Roll*)<sup>(12, 13)</sup>, ilustrado na Figura 4a. Em 2009, pesquisadores da Alemanha desenvolveram metamateriais através de foto modelagem (*photo pattern*) de nanoestruturas *helicoidais quirais* de ouro<sup>(14)</sup>, como demonstrado nas Figura 4b e 4c.

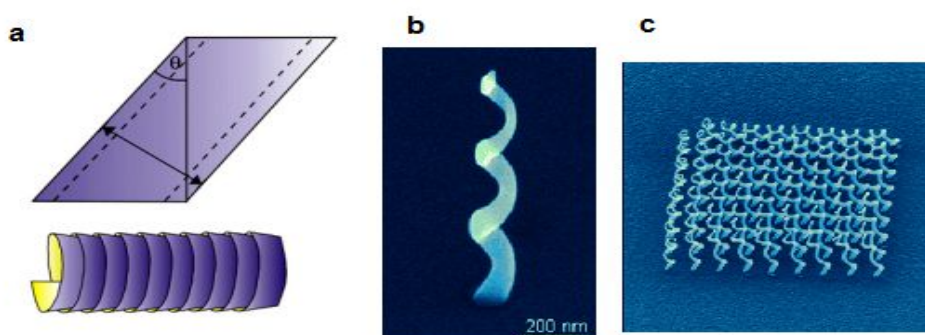


Figura 4 - a) Esquema ilustrativo de uma estrutura helicoidal quiral; b) simples hélice nanoestruturada de ouro; c) conjunto de hélices 9x9. (Adaptado das referências (12, 14)).

### 2.3. Justificativa para o uso de estruturas helicoidais quirais como metamaterial

Estereocentros são estruturas que não possuem imagens especulares sobreponíveis (Figura 5a). Na química clássica, estereocentros (ou centro quiral) são baseados em um átomo de carbono com hibridização  $sp^3$  (conformação tetraédrica), cujos quatro substituintes são diferentes entre si. Entretanto, moléculas podem apresentar quiralidade axial sem conter estereocentros, como é o caso do binol (Figura 5b).

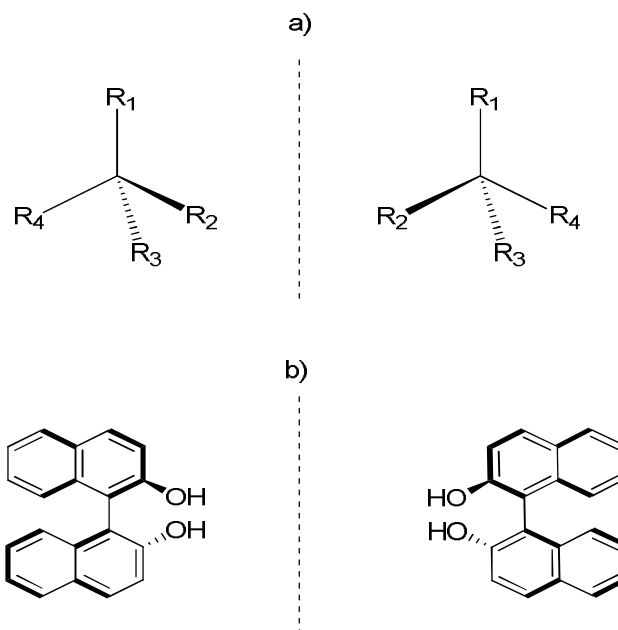


Figura 5 - a) imagens especulares do carbono  $sp^3$  com quatro substituintes diferentes e b) imagens especulares do binol.

A descoberta da quiralidade das moléculas é atribuída a Louis Pasteur que, em 1848, detectou a presença de atividade óptica ao incidir luz plano polarizada em cristais puros não racêmicos de tartarato de sódio e amônio. Pasteur observou que a luz plano polarizada era desviada no sentido horário ou sentido anti-horário, dependendo da configuração estrutural do composto. Mais tarde, por convenção, definiu-se que a luz desviada no sentido horário representa-se por sinal (+) e no sentido anti-horário, por sinal (-). Após esta descoberta, surgiu uma nova área na química orgânica chamada estereoquímica.

A premissa que estruturas helicoidais quirais apresentem características de metamateriais baseia-se nas equações de Maxwell demonstradas na Equação 1, na qual incluiu-se o termo de parâmetro de quiralidade ( $k$ ) na equação 4:

$$n = \sqrt{\mu\epsilon} \pm k \quad (\text{Equação 4})$$

O parâmetro de quiralidade ( $\kappa$ ) é adimensional e, em termos gerais, mede a força quiral de uma molécula, ou seja, o quanto uma onda eletromagnética é desviada pelo meio.<sup>(15)</sup> A título de comparação, estruturas helicoidais quirais apresentam alto parâmetro de quiralidade ( $\kappa$ ) em relação aos compostos quirais convencionais, como por exemplo uma solução de açúcar (D-glucose); O plano de polarização da luz pode ser desviada em 90° no período de um comprimento de onda em estruturas helicoidais, enquanto que em uma solução de açúcar necessita de 1000 períodos comprimentos de onda para obter-se o mesmo efeito<sup>(10)</sup>. Esse fenômeno por ser explicado pela interação entre os momentos elétricos de cada período da hélice, produzindo um efeito sinérgico.

A principal dificuldade no uso de estruturas helicoidais como metamateriais está na obtenção de valores negativos dos parâmetros  $\epsilon$  e  $\mu$  em frequências de ópticas, ou seja, na ordem de THz.<sup>(3, 7, 16)</sup> Tal limitação deve-se à necessidade de arquitetar estruturas de tamanho de subcomprimento de onda. No entanto, se o parâmetro de quiralidade ( $\kappa$ ) for suficientemente grande a ponto de sobrepujar ao valor do termo da raiz quadrada, este obstáculo é consequentemente contornado e, portanto, um índice de refração negativo pode ser alcançado.

Embora estruturas helicoidais tenham sido estudadas pela comunidade científica, a grande maioria dos trabalhos encontrados baseiam-se em estruturas metálicas de ouro, cobre e prata.<sup>(8, 14, 17)</sup> No entanto, os altos custos de produção e a dificuldade em confeccionar nanoestruturas helicoidais são fatores consideravelmente desfavoráveis.

Com a necessidade de se obter materiais mais baratos, de fácil processabilidade e com atividade fotônica na região do visível, os polímeros conjugados apresentam-se como candidatos aos metamateriais devido à ampla atividade óptica nas regiões do infravermelho e visível, ordenação helicoidal<sup>(2, 18-20)</sup> e à versatilidade em sintetizar estruturas poliméricas quirais.<sup>(21-27)</sup>

## 2.4. Polímeros helicoidais quirais

O estudo de estruturas helicoidais teve início na década de 50 do século passado quase que simultaneamente usando polímeros diferentes: os pesquisadores James Watson e Francis Crick descobriram em 1953, a estrutura de dupla hélice do DNA (ácido desoxirribonucleico)<sup>(28)</sup> que, dado ao grande impacto que ocasionou na comunidade científica, juntamente com Maurice Wilkins, foram laureados com o prêmio Nobel em Medicina ou Fisiologia em 1962; Pouco antes, em 1951, outros dois pesquisadores, Linus Pauling e Robert Corey revelaram as estruturas chamadas  $\alpha$ -hélice e  $\beta$ -folhas das cadeias

polipeptídicas das proteínas<sup>(29)</sup>; posteriormente, a estabilidade destas estruturas em biopolímeros foi atribuída às ligações de hidrogênio e ligações de Van der Waals intra- e intermoleculares. Alguns anos mais tarde, em 1955, Giulio Natta descobriu que a cristalinidade do polipropileno isotático era devido à conformação helicoidal das cadeias poliméricas<sup>(30)</sup>. Esta descoberta em particular teve grande significado na área de polímeros sintéticos, pois a propriedade helicoidal, que até então exclusividade dos polímeros naturais, poderia ser induzida de alguma forma em polímeros artificiais.

Inspirados pelas estruturas helicoidais naturais, Okamoto e colaboradores reportaram a polimerização assimétrica do acrilato de metila e ou de diversos isocianato e<sup>(31, 32)</sup> e descobriram que a estrutura helicoidal do polímero pode ser controlada por compostos iniciadores quirais, durante a reação de poliadição. Porém, em polímeros flexíveis o alto grau de liberdade das ligações simples da cadeia principal e a baixa interação intramolecular não permite que as hélices formadas permaneçam estáveis.

A partir destes estudos, três categorias de indução helicoidal foram definidas:

- 1) Fixação ou estabilização de estruturas helicoidais: presença de agentes quelantes<sup>(33)</sup> na estrutura ou componentes que induzem ligações de hidrogênio e Van der Waals<sup>(34)</sup>;
- 2) Indução assimétrica por fatores extramoleculares: Cadeias poliméricas aquirais podem ser induzidas à conformação helicoidal pela presença de compostos quirais no meio<sup>(35, 36)</sup>, como mostra na Figura 6;

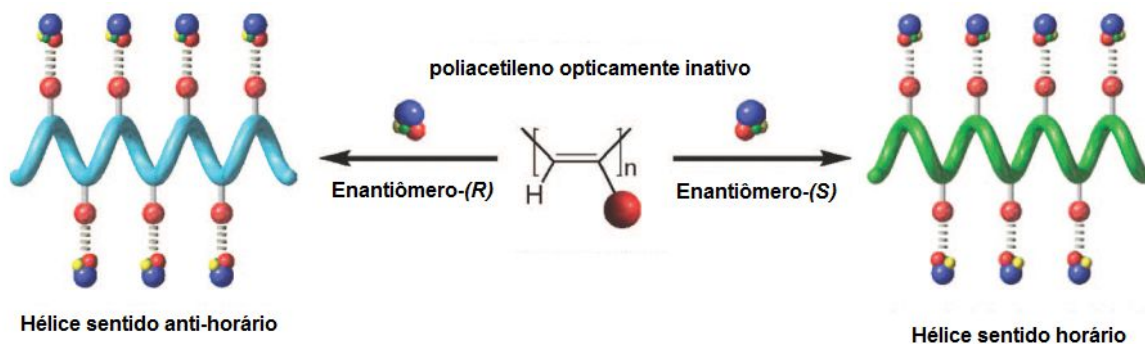


Figura 6 – Esquema ilustrativo da indução de estruturas helicoidais pela interação com compostos quirais externo à cadeia polimérica. (Adaptado da referência(2)).

3) Indução assimétrica por fatores intramoleculares: a helicidade pode ser induzida pela presença de quiralidade nos monômeros da cadeia polimérica<sup>(37, 38)</sup>, cuja amplificação helicoidal pode ser obtida por dois mecanismos distintos. O primeiro é chamado de “efeito majoritário”<sup>(39)</sup> e ocorre quando um pequeno excesso enantiomérico de um dos monômeros quirais induz a conformação helicoidal da cadeia polimérica preferencialmente em um sentido (horário ou anti-horário). O segundo mecanismo chamado de “princípio de



sargentos e soldados”, <sup>(40, 41)</sup> ocorre quando uma pequena quantidade de monômeros quirais presentes em uma cadeia polimérica composta majoritariamente por monômeros aquirais, atua como agente dominante induzindo à formação de hélices preferencialmente em um sentido (horário ou anti-horário). Ambos os mecanismos são atribuídos ao equilíbrio termodinâmico relativo entre os sentidos da hélice, ou seja, o sentido da hélice que possuir menor energia livre de Gibbs, terá a maior tendência em se formar<sup>(39)</sup>. Os dois mecanismos estão ilustrados na Figura 7.

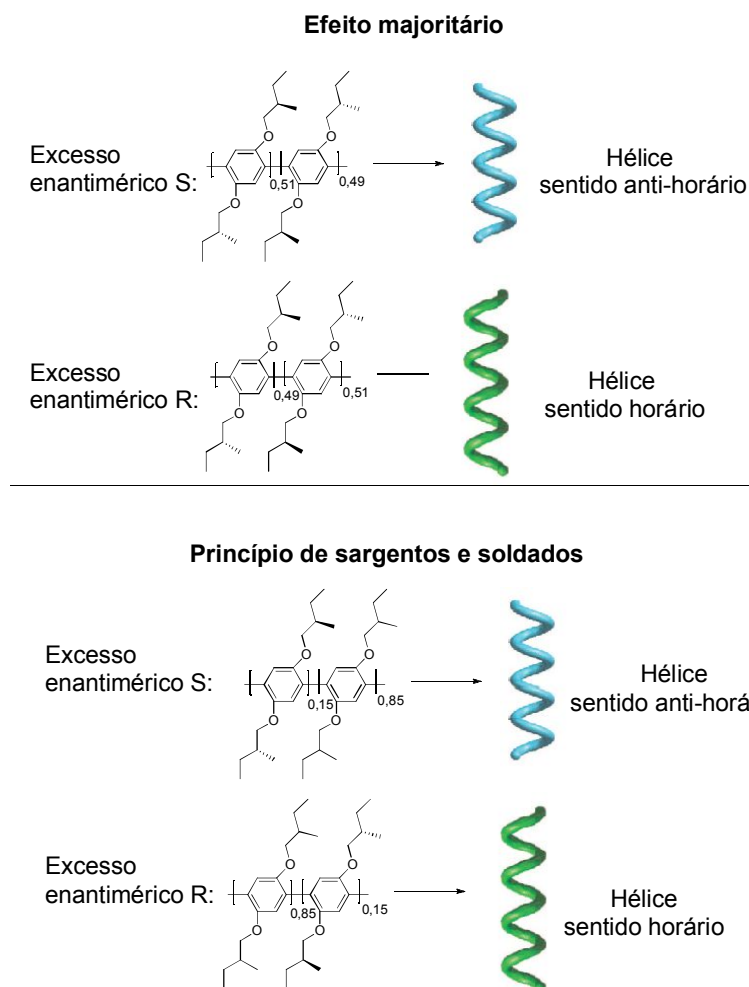


Figura 7 – O esquema ilustrativo da esquerda representa o mecanismo de indução helicoidal de “efeito majoritário”, cujo sentido da hélice é determinado pelo excesso majoritário de um dos monômeros enantioméricos. O esquema da direita representa o princípio de sargentos e soldados, onde pequenas quantidades de monômeros quirais em um polímero majoritariamente aquiral, induz a formação de hélice no sentido preferencial.

Além das 3 categorias citadas acima, estudos recentes mostram que a amplificação de estruturas helicoidais quirais depende da temperatura, tanto em sistemas diluídos quanto em sistemas sólidos. Via de regra, cada material possui uma temperatura crítica na qual o sistema amplificará a quantidade de hélices no sentido majoritário. Esta temperatura

critica em materiais poliméricos pode ser associada à transição vítrea, temperatura na qual o material apresenta movimentação segmental <sup>(42, 43)</sup>. Tal efeito pode ser provocado pelo tratamento (*Annealing*), no qual a história térmica da amostra é eliminada, ou seja, estruturas não favoráveis são substituídas por estruturas favoráveis. A Figura 8 ilustra uma hélice polimérica randômica, cuja história térmica apresenta hélices nos dois sentidos e, após o tratamento térmico, o material apresenta somente a hélices favorável termodinamicamente.

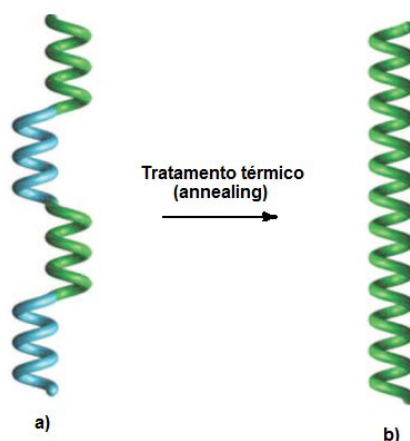


Figura 8 - Ilustração de uma hélice randômica antes (a) e depois do tratamento térmico (b).

## 2.5. Polímeros conjugados

As ligações- $\sigma$  são formadas por dois orbitais atômicos, ou por um **s** e um **p**, ou ainda por dois orbitais **p** no mesmo eixo de simetria. São ligações altamente energéticas porque a sobreposição de orbitais é efetiva, e como consequência, a alta densidade de carga localizada na região origina uma forte ligação interatômica. Entretanto as ligações- $\pi$ , são formadas por sobreposições de orbitais **p** de dois átomos de carbono de hibridação  $sp^2$  ou  $sp$  fora do plano da molécula. Esses orbitais possuem uma sobreposição de menor energia, logo não concentram as cargas eletrônicas em uma determinada região, permitindo a deslocalização eletrônica <sup>(44, 45)</sup>. A energia de um fóton, por exemplo, é suficiente para permitir a transição eletrônica  $\pi$ - $\pi^*$ . A Figura 9 apresenta o eteno, molécula de com 2 carbonos  $sp^2$  ligados por uma ligação-  $\sigma$  e uma ligação- $\pi$ .

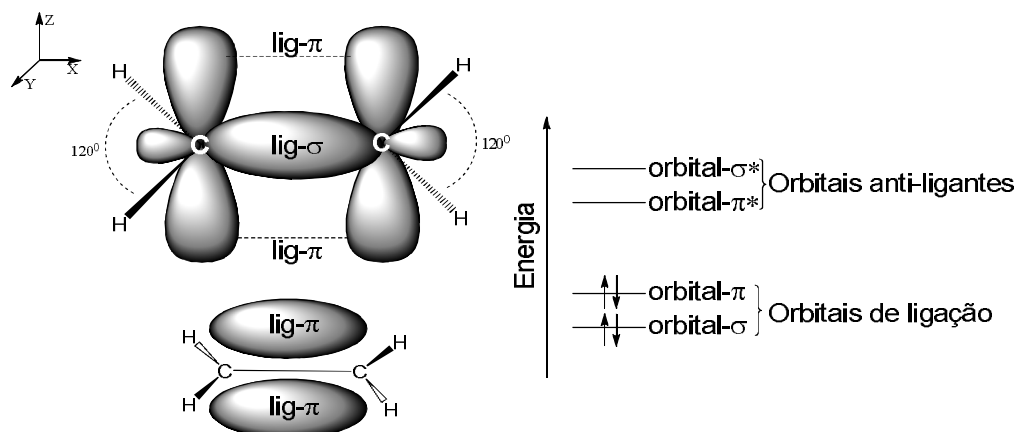


Figura 9 – Distribuição espacial dos orbitais moleculares do eteno. À direita os níveis energéticos dos orbitais ligantes e antiligantes.

Baseados nestes conceitos, em 1977, pesquisadores professores Alan J. Heeger (*University of California*, Estados Unidos), Hideki Shirakawa (*University of Tuksuba*, Japão) e Alan G. MacDiarmid (*University of Pennsylvania*, Estados Unidos) demonstraram que polímero orgânico conjugado, no caso o poliacetileno dopado com halogênio, promoviam a condução eletrônica ao longo da cadeia de forma tão eficientes quanto o metal cobre<sup>(46)</sup> (Figura 10). Dada a grande importância desta descoberta, em 2000, estes pesquisadores foram agraciados com o prêmio Nobel em Química<sup>(47)</sup>, marcando uma nova era na pesquisa e aplicação dos materiais poliméricos.

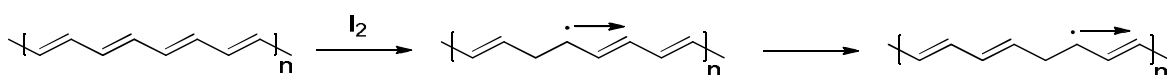


Figura 10 – Estrutura química do poliacetileno que, após o processo de dopagem com iodo, promove a condução eletrônica ao longo da cadeia polimérica.

Os polímeros condutores de eletricidade e com capacidade de emitir luz propiciaram a fabricação de dispositivos eletrônicos combinando as características condutoras dos metais com as propriedades dos plásticos, tais como facilidade de processamento, leveza, inércia química e capacidade de formar filmes e fibras. Este conjunto de propriedades resultou no desenvolvimento de uma série de novos dispositivos opto-eletrônicos e microeletrônicos como sensores e biossensores<sup>(48)</sup>; mostradores de imagens como os PLEDs (*Polymer Light Emitting Diodes*)<sup>(49-51)</sup>; componentes de circuitos eletrônicos (OFET, *Organic Field-Effect Transistors*)<sup>(52, 53)</sup>; captadores de luz solar para conversão em eletricidade (OPVCs, *Organic Photovoltaic Cells*)<sup>(54-56)</sup> e dispositivos

termoelétricos para geração de eletricidade<sup>(57, 58)</sup>. Algumas destas aplicações estão ilustradas na Figura 11.



Figura 11 - Polímeros semicondutores com diversas aplicações: a) células orgânicas fotovoltaicas flexíveis (OPVC); b) Mostrador de imagens (OLED); c) Transistores Orgânicos (OFET); d) exemplo de LED emissor de luz azul construído com o polímero Poli[(9,9-di-hexilfluorenodiilvinileno-*alt*-1,4-fenilenevinileno)-co-((9,9'-(3-*t*-butilpropanoato) fluoreno-1,4-fenileno)] (LaPPS42).

Os polímeros conjugados podem ser classificados em duas classes: os totalmente conjugados, no qual a alternância de ligações duplas e simples está presente em toda cadeia polimérica; e aqueles parcialmente conjugados, em que a alternância de ligações duplas e simples está confinadas na cadeia principal ou em estruturas adjacentes. A Figura 12 exemplifica algumas estruturas poliméricas conjugadas sintetizadas pelo grupo de pesquisa LaPPS.

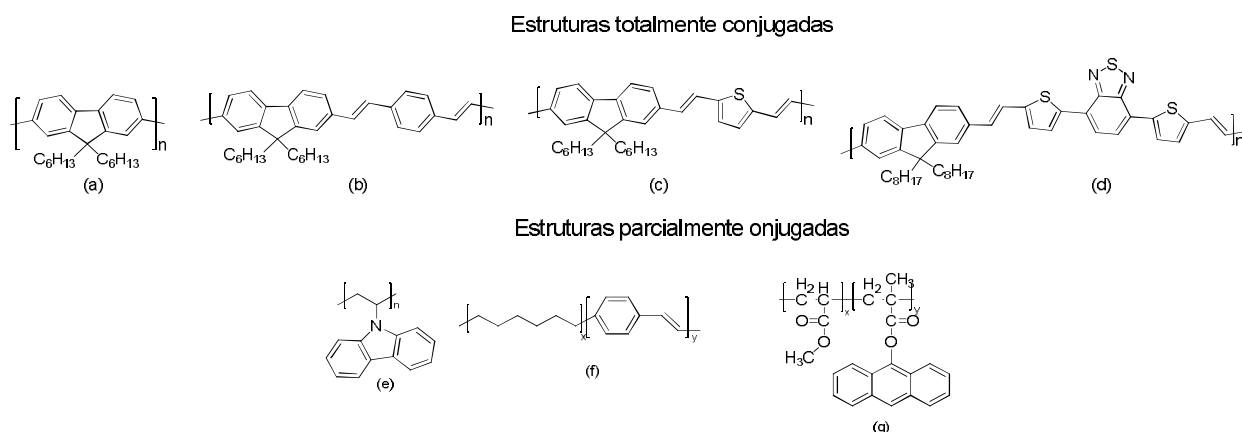


Figura 12 - Estruturas de polímeros conjugados sintetizados no LaPPS. a) poli(9,9-dihexilfluoreno)(LaPPS10)<sup>(51)</sup>; b) poli(9,9-di-hexilfluorenodiilvinileno-*alt*-1,4-fenilenevinileno)(LaPPS16)<sup>(49, 59-61)</sup>; c) poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodiilvinileno-*alt*-2,5-tiofeno)(LaPPS29)<sup>(62)</sup> e d) Poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodiilvinileno-*alt*-2,5-bis-tiofeno-4,5-benzotriazol)(LaPPS37)<sup>(56)</sup>; poli(N-vinilcarbazol)(e); poli(p-hexilvinilfenileno)(f) e poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de antracênila)(g) (LaPPS03).

## 2.6. Conformações estruturais de polímeros conjugados

As propriedades ópticas e eletrônicas de polímeros conjugados são fortemente dependentes das conformações estruturais devido às interações intermoleculares (entre cadeias) e intramoleculares (na própria cadeia). Um exemplo clássico é o homopolímero do fluoreno poli(9,9'-dioctilfluoreno) que apresenta basicamente duas ordenações: sindiotática (também chamada de fase  $\beta$ ) no qual as unidades de fluoreno estão dispostas de forma zig-zag (Figura 13a) e isotática, onde as unidades de fluoreno estão dispostas do mesmo sentido (Figura 13b).

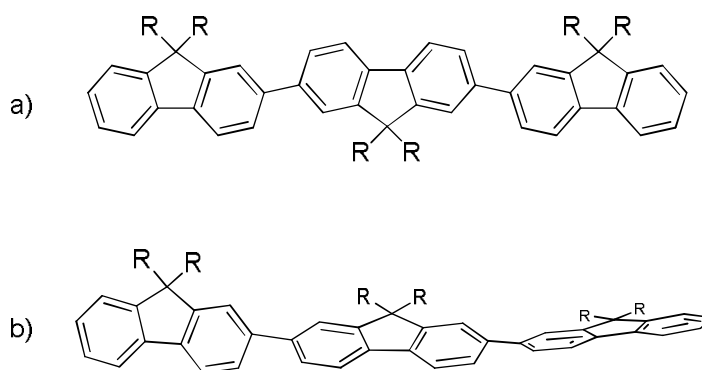


Figura 13 - a) Sindiotática chamada de fase  $\beta$  e b) isotática do poli(9,9'-dioctilfluoreno).

A literatura reporta que as transições eletrônicas do homopolímero do fluoreno em conformação sindiotática são menos energéticas quando comparada à conformação isotática<sup>(63, 64)</sup>. Essa diferença é descrita pela maior planarização da cadeia na fase  $\beta$ , no entanto a fase isotática induz a cadeia à formação de hélices, portanto com menor planarização e consequentemente, requer maior energia para efetuar transições eletrônicas<sup>(63, 65, 66)</sup>.

## 2.7. Processos fotofísicos

Processo fotofísico, por definição é um processo físico que envolve transições eletrônicas do estado fundamental para o estado excitado através da absorção de energia eletromagnética (fóton) e o retorno ao estado fundamental. Estes fenômenos são regidos pelo princípio de Frank-Condon, que postula que a transição mais favorável será onde não há alteração no momento nuclear, ou seja, as configurações nucleares no estado fundamental e excitado devem ser as mesmas. Na Figura 14, esses estados vibracionais são ilustrados em diagrama de energia potencial por raio interatômico, possibilitando prever as transições permitidas e atribuir bandas de absorção e fluorescência<sup>(67, 68)</sup>.

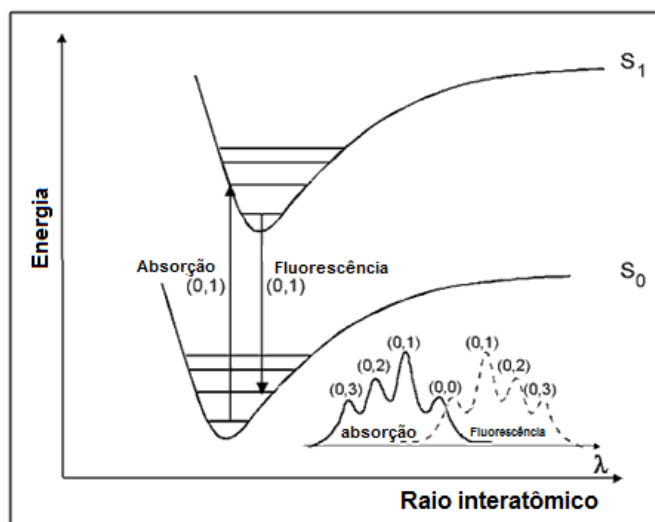


Figura 14 - Princípio de Frank-Condon: Transições permitidas entre o estado fundamental e o excitado e suas atribuições às bandas de absorção e fluorescência.

As propriedades ópticas e eletrônicas dos polímeros dependem de vários fatores extrínsecos e intrínsecos. Alguns fatores extrínsecos reportados na literatura são: a polaridade do solvente ao qual o polímero é solubilizado<sup>(69)</sup>, presença de supressores de emissão (*quenchers*)<sup>(70, 71)</sup> e, no caso de dispositivos opto-eletrônicos, o tipo de eletrodos aplicados ao dispositivo<sup>(72)</sup>. Em relação aos fatores intrínsecos ao material pode-se citar a presença de heteroátomos, tamanho da cadeia polimérica<sup>(50)</sup> e a morfologia envolvida nas conformações das cadeias<sup>(64)</sup>.

## 2.8. Polarimetria

Outra forma de investigar as propriedades opto-eletrônicas frente às conformações consiste na avaliação dos efeitos causados pela presença de assimetria na estrutura, ou seja, a indução por quiralidade.

Sabe-se que, a natureza da onda eletromagnética é composta por campo elétrico (E) e campo magnético (H), ambas perpendiculares à direção da propagação (k). Considerando que a onda se propaga no eixo z, a oscilação dos campos elétrico e magnético ocorrem nos eixos x e y, respectivamente, como mostra a Figura 15.

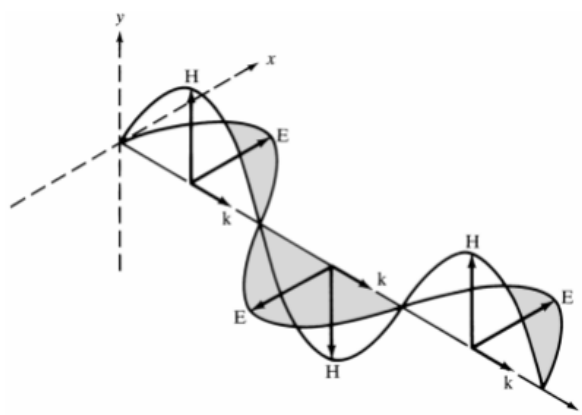


Figura 15 - Representação cartesiana da propagação da luz e seus componentes.

A polarização da luz pode ser descrita em duas categorias: linear e elíptica. Se o produto vetorial dos campos elétrico e magnético, em fase, manter-se sempre na mesma direção ao longo da propagação, a onda eletromagnética é dita linearmente polarizada. Entretanto se a resultante vetorial varia de direção durante a propagação, a onda pode ser dita circularmente polarizada ou elipticamente polarizada (Figura 16). Ambas podem ter dois sentidos de rotação, esquerda (sentido anti-horário) e direita (sentido horário).

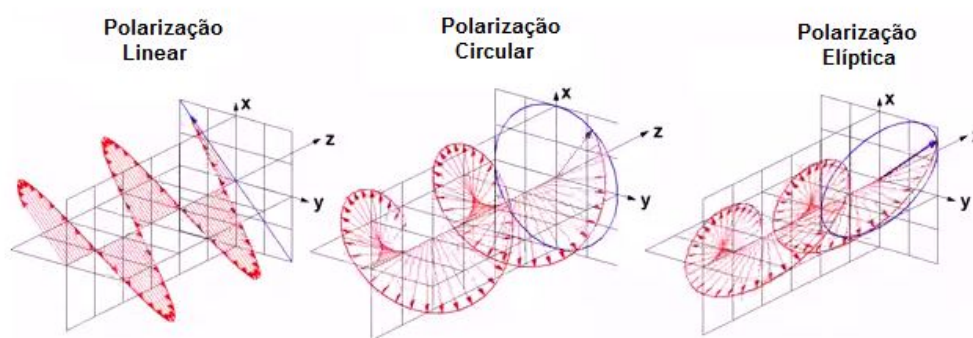


Figura 16 - Representação vetor resultante em ondas eletromagnéticas linearmente, circularmente e elipticamente polarizada (esquerda para direita).

Em relação a luz circularmente polarizada, o comportamento da onda é ocasionado pela diferença de fase em  $\pi/2$  entre as componentes do campo elétrico. A resultante, portanto, apresenta precessão, como mostra a Figura 17.

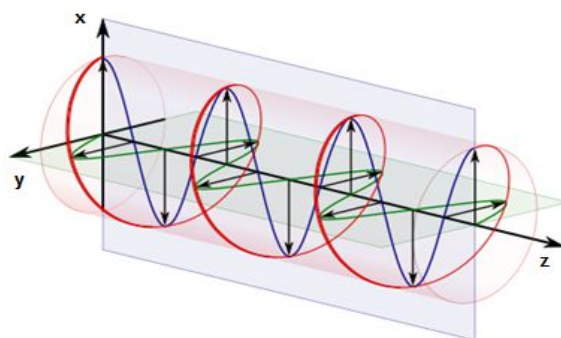


Figura 17 - Luz circularmente polarizada (em vermelho) resultante da diferença de fase de  $\pi/2$  entre os campos vertical (eixo x, em azul) e horizontal (eixo y, em verde).

## 2.9. Interação da luz circularmente polarizada com moléculas quirais

Uma transição eletrônica é o resultado do movimento de cargas de uma molécula quando é exposto à uma fonte energética, como por exemplo, a radiação eletromagnética. Tal transição depende do momento dipolo elétrico e momento dipolo magnético resultante da molécula. Se esta possui centro ou plano de simetria, a soma de todos os momentos de dipolos magnéticos e elétricos será zero e, portanto, a interação com a luz circular  $E_L$  (rotação anti-horária) e  $E_R$  (rotação horária), não produz desvio do eixo de polarização. O resultado então é a inatividade óptica como mostra a Figura 18a.

No entanto em moléculas quirais, a interação com a onda ocorre de forma diferenciada para as ondas  $E_L$  e  $E_R$  logo, o somatório apresentará desvio do eixo de polarização original com ângulo  $\alpha$  (Figura 18b).

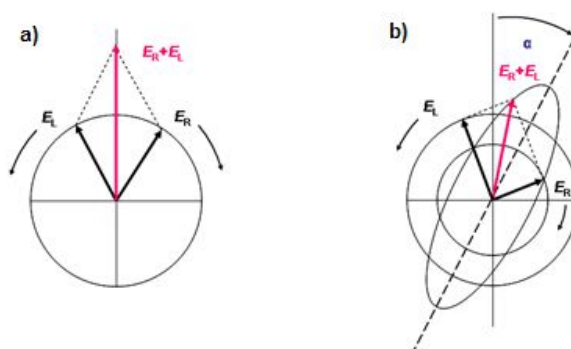


Figura 18 - a) Somatório das ondas eletromagnéticas  $E_L$  e  $E_R$  sem desvio do eixo devido a inatividade óptica e b) somatório diferente de zero que fornece ângulo  $\alpha$  entre o eixo original e o vetor resultante.



## 2.10. Espectroscopia de Dicroísmo Circular (CD)

A molécula opticamente ativa possui dois coeficientes de extinção  $\epsilon_L$  e  $\epsilon_R$  (L e R representam as luzes circularmente polarizada para esquerda e direita, respectivamente); essa propriedade é chamada de birrefringência circular. A Figura 19 ilustra este processo.

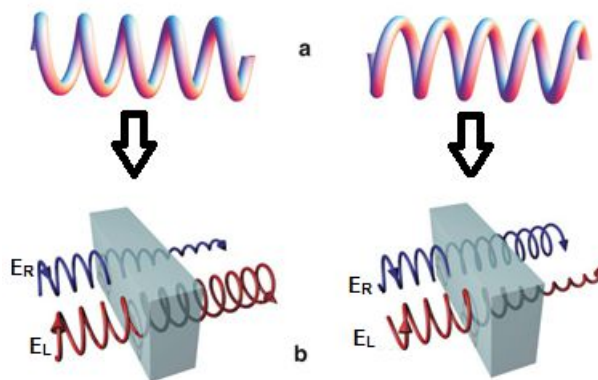


Figura 19 - a) Imagens espaciais de estruturas antissimétricas, no caso, hélices no sentido horário (esquerda) e anti-horário (direita). b) Como possuem coeficientes de extinção diferentes, cada imagem espacial irá interagir de forma diferente.

A técnica de espectroscopia de Dicroísmo Circular (CD, *Circular Dichroism*)<sup>(73)</sup> baseia-se na varredura espectral em que a amostra é submetida à incidência de luz circularmente polarizada e o coeficiente de extinção para a esquerda ( $\epsilon_L$ ) e direita ( $\epsilon_R$ ), são medidos simultaneamente em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ). A diferença entre os coeficientes de extinção,  $\Delta\epsilon$ , é dada pela equação 5:

$$\Delta\epsilon(\lambda) = \epsilon_L(\lambda) - \epsilon_R(\lambda) \quad (\text{Equação 5})$$

sendo a unidade para  $\Delta\epsilon$  é  $\text{mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Essa unidade é diretamente relacionada com a intensidade de luz absorvida preferencialmente em um determinado sentido. A elipcidade molar  $[\theta]$ , outra medida para o dicroísmo circular, é dada pela equação 6:

$$[\theta] = 100 \theta / C \cdot l \quad (\text{Equação 6})$$

no qual, C é a concentração ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) e l é o caminho ótico (cm). Logo, a unidade de  $[\theta]$  é representada por  $\text{graus.L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Tanto  $\Delta\epsilon$  quanto  $[\theta]$ , se interconvertem pelo fator dado pela equação 7:

$$[\theta] = 3298 \cdot \Delta\epsilon \quad (\text{Equação 7})$$

Portanto, quanto maior  $\Delta\epsilon$ , maior será o ângulo de desvio  $[\theta]$ , e finalmente, maior será a intensidade do espectro obtido no equipamento, uma vez que a unidade de intensidade medida é dada em ângulo, em miligraus (*millidegrees* com a sigla *mdeg*).

Em relação ao perfil espectral, considerando materiais birrefringentes que possuem coeficientes de extinção diferentes, a resultante  $\Delta\epsilon$  terá sentido positivo ou negativo em relação à intensidade. Exemplificando, uma molécula com  $\epsilon_L$  relativamente maior do que  $\epsilon_R$ , pela definição da equação 5, apresentará sentido positivo no espectro ou também chamado de *efeito Cotton* positivo<sup>(73)</sup>. O inverso é recíproco, como mostra a Figura 20. Em espectros cujo perfil apresenta duas ou mais bandas com *efeito Cotton*, define-se como o efeito principal, a banda de menor energia, ou seja, a banda de maior comprimento de onda.

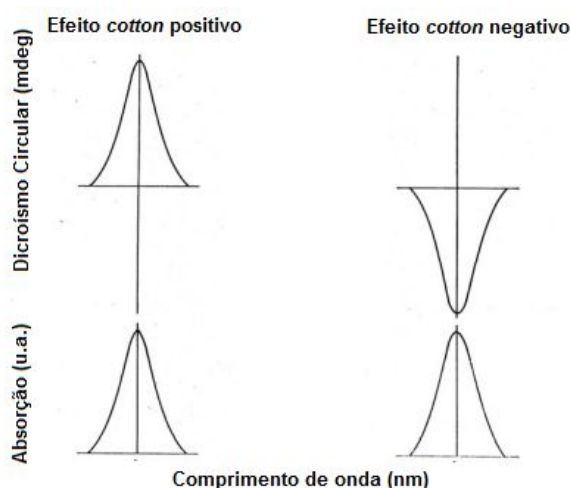


Figura 20 - Comparativo entre espectros de absorção (UV-VIS) e dicroísmo circular (CD). a) Na esquerda é apresentado o efeito *cotton* positivo e b) na direita o efeito *cotton* negativo.

A Figura 21 abaixo, mostra o equipamento de dicroísmo circular do modelo JASCO J-715, utilizado neste trabalho.



Figura 21 - Imagem do equipamento JASCO J-715 usado para medidas de dicroísmo circular.

Este equipamento é usualmente encontrado em departamentos de Farmácia, Bioquímica e Química devido à sua grande versatilidade em determinar estruturas helicoidais de proteínas<sup>(74-76)</sup> e de polímeros conjugados.<sup>(2, 24, 77-79)</sup>

A importância do dicroísmo circular neste trabalho está na determinação do parâmetro de quiralidade ( $\kappa$ ) (utilizado para calcular o índice de refração na equação 4), sendo diretamente proporcional à força rotacional que pode ser medida via Dispersão Óptica Rotatória (ORD, *Optical Rotatory Dispersion*) ou via transformada de *Kramers-Kronig* (tratamento matemático de relações entre o índice de refração e o coeficiente de absorção de um meio) do espectro de Dicroísmo Circular<sup>(80)</sup>. Ambas fornecem um valor numérico de parâmetro ótico rotacional ( $\beta$ ) em função do comprimento de onda. Portanto, pode-se determinar o parâmetro de quiralidade do material utilizando a equação 8:

$$k = N\mu_0\beta\omega c \quad (\text{Equação 8})$$

Sendo  $\beta$  é o parâmetro ótico rotacional ( $\text{m.s}^4.\text{A}^2.\text{kg}^{-1}$ ) ou diferença média entre a polarizabilidade da luz para esquerda e direita,  $N$  ( $\text{m}^{-3}$ ) é a concentração de moléculas quirais,  $\mu_0$  ( $\text{m.kg.s}^{-2}.\text{A}^{-2}$ ) é a permeabilidade magnética no vácuo,  $\omega$  ( $\text{s}^{-1}$ ) é a frequência da luz e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo ( $\text{m.s}^{-1}$ )<sup>(81, 82)</sup>.

## 2.11. Razão de dissimetria ( $g_{\text{abs}}$ )

A razão de dissimetria, ou fator de dissimetria, ou ainda, grau de polarização circular para materiais quirais, é uma propriedade que pode ser intrínseca do material. Em soluções diluídas, essa propriedade torna-se intrínseca, uma vez que as interações intermoleculares são minimizadas. Entretanto, em materiais colestéricos que possuem seletividade na reflexão da luz, ou ainda, no caso do tratamento térmico de filmes de polifluoreno, a razão dissimétrica pode variar fortemente com a espessura<sup>(83)</sup> e portanto, esta propriedade deixa de ser intrínseca da molécula e torna-se propriedade extrínseca devido às interações intermoleculares, como efeitos de agregação das cadeias poliméricas e diferenças morfológicas<sup>(84, 85)</sup>. A razão dissimétrica é útil para determinar efeitos de tratamento térmico em amostras e avaliar o efeito da espessura dos filmes poliméricos.

Esta propriedade pode ser determinada pela associação das técnicas de espectroscopia de UV-Vis e espectroscopia de dicroísmo circular. Para obter-se os valores de razão de dissimetria é utilizada a equação 9:

$$g_{\text{abs}} = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{2(\varepsilon_L - \varepsilon_R)}{\varepsilon_L + \varepsilon_R} \quad \text{Equação (9)}$$

sendo,  $\varepsilon$  a absorbância total obtida por UV-Vis ( $\varepsilon_L + \varepsilon_R$ ), e  $\Delta\varepsilon$  é a intensidade fornecida pelo dicroísmo circular ( $\varepsilon_L - \varepsilon_R$ ), em que  $\varepsilon_L$  é a absorbância da luz circularmente polarizada para esquerda e  $\varepsilon_R$  é a absorbância da luz circularmente polarizada para direita.

## 2.12. Unidades estruturais

Dentre as unidades estruturais que podem ser base para a obtenção de polímeros conjugados, o fluoreno, os poliarenos e a quinoxalina serão discutidos a seguir.

### 2.12.1. Fluoreno

O fluoreno é uma estrutura totalmente conjugada constituída por uma unidade bifenílica rígida e planar, amplamente usado em polímeros como camada emissora em LEDs devido à alta eficiência fotoluminescente e também como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos devido à boa mobilidade de cargas <sup>(86-88)</sup>. O homopolímero e copolímeros contendo fluoreno em geral apresentam bandas com alta absorvidade molar na região espectroscópica entre 350 e 420 nm.

A Figura 22 apresenta a estrutura química do fluoreno, o carbono 9 desta molécula possui 2 átomos de hidrogênio de caráter ácido ( $\text{PKa} = 22,6$ )<sup>(89)</sup> que são facilmente substituídos por eletrófilos permitindo a inserção de grupamentos estratégicos<sup>(90)</sup>. Geralmente os grupamentos alifáticos são inseridos neste carbono para aumentar o impedimento estérico entre as cadeias do polifluoreno e evitar o empacotamento- $\pi$  decorrente de estruturas conjugadas sem ramificações, levando à insolubilidade<sup>(91)</sup>. As posições 2 e 7 quando funcionalizadas por meio de reações eletrofílicas (por exemplo, Bromo ou Iodo), permitem reações de condensação, resultando em polímeros. Além disso, os polímeros baseados em fluoreno possuem boa estabilidade química, térmica e oxidativa em comparação com outras estruturas conjugadas como o poliacetileno e o poli(p-fenilenovinileno) - PPV.

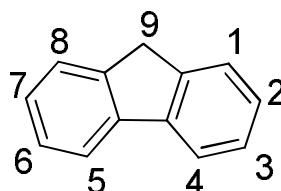


Figura 22 - Estrutura química do Fluoreno.

### 2.12.2. Quinoxalina

A quinoxalina (Figura 23) é uma estrutura  $\pi$ -conjugada contendo duas iminas e pode ser obtida através de redução de aminas ou por via eletroquímica e sua estrutura possui boa estabilidade térmica, oxidativa e fotoquímica. Por meio de reações químicas, é possível obter derivações de grupamentos ligados aos átomos de carbono 2 e 3 a partir de diaminas de dicetonas. A presença de dois átomos de nitrogênio infere caráter aceitador de elétrons, logo a quinoxalina é usualmente utilizada como um dopante do tipo n em dispositivos fotovoltaicos devido à sua capacidade de gerar e transportar cargas negativas pela cadeia polimérica<sup>(57, 92-95)</sup>.

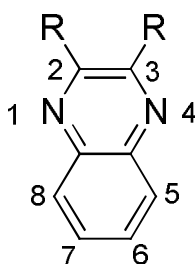


Figura 23 - Estrutura química da Quinoxalina.

### 2.12.3. Poliarenos

Os poliarenos são unidades aromáticas conjugadas utilizadas na confecção de polímeros conjugados, sendo compostas somente por átomos de carbono e hidrogênio. A aromaticidade permite a deslocalização eletrônica e suas propriedades fotofísicas, em geral apresentam alta absortividade na região espectral do ultra violeta. As substituições químicas podem ser feitas em quase todas as posições, no entanto, em polímeros encontram-se difuncionalizadas nas posições 1,4 do fenileno, 4,4' do bifenileno e 1,4 do naftaleno, como mostra a Figura 24.

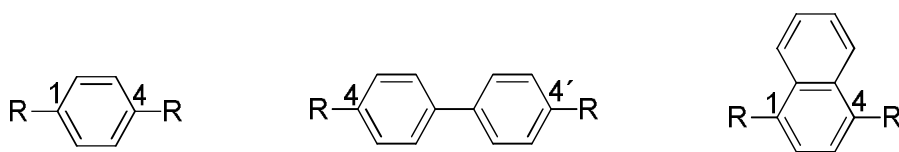


Figura 24 – Estruturas químicas do fenileno, bifenileno e naftaleno (da esquerda para a direita).

### 2.13. Polimerização - Policondensação de Suzuki

Existem diversas rotas utilizadas para confeccionar polímeros conjugados, sendo as mais utilizados: Wittig, Knoevenagel e Gilch, que formam ligações vinílicas; e Suzuki, Stille e Yamamoto, que formam ligações simples entre as unidades repetitivas conjugadas.

A rota de acoplamento Suzuki ou também chamada de policondensação cruzada de Suzuki, leva o nome do pesquisador japonês Akira Suzuki que, em 1979, desenvolveu o acoplamento entre haletos de arila e organoboranos catalisados por paládio (0), formando ligações simples entre C-C, C-N, C-O, C-P, C-S e C-B. Devido à intensa aplicação nas áreas acadêmicas e industriais, em 2010 Akira Suzuki e outros dois pesquisadores, Richard Heck e Ei-Ichi Negishi foram laureados com o prêmio Nobel em Química<sup>(96)</sup>, pelas suas contribuições na área de química orgânica sintética.

A preferência para a reação de acoplamento Suzuki em relação as outras baseia-se no fato que a ligação simples formada permite, em princípio, livre rotação entre as unidades aromáticas, permitindo que as estruturas formem hélices. Além disso, a reação possui diversas vantagens<sup>(97)</sup>, como:

- Pode ser feita em meio bifásico;
- Apresenta alto rendimento;
- Os catalisadores de paládio (0) são relativamente estáveis à oxidação e aos solventes orgânicos e são solúveis em água;
- Os organoboranos são baratos e relativamente fáceis de preparar, além de apresentarem estabilidade térmica e inércia em relação à água e ao oxigênio.

O átomo de boro permite três ligações simples que resulta em uma geometria trigonal plana e os compostos derivados de boro, em geral, são altamente eletrofílicos. Dentre os derivados mais comuns aplicados em acoplamentos de Suzuki, pode-se citar os ácidos borônicos, sais de trifluoroboratos e os ésteres borônicos, como mostra a Figura 25.

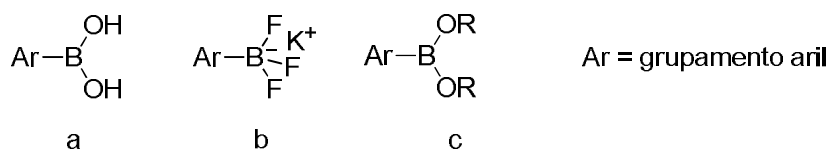


Figura 25 – Estruturas químicas dos derivados de organoboranos: a) ácido borônico, b) sal de trifluoroborato e c) éster borônico.

Os ácidos borônicos apresentam alto rendimento de acoplamento, entretanto, a purificação do composto é difícil devido à baixa estabilidade ao ar e em meios alcalinos

pode ocorrer a protodeboronação (substituição do ácido borônico por hidrogênio). A preparação do monômero derivado deste organoborano possui bom rendimento, exceto na presença de grupamentos nitro e aldeído<sup>(98, 99)</sup>.

Os sais de trifluoroboratos em contraste com o ácido borônico, não se comportam como ácido de Lewis, são estáveis ao ar, fáceis de purificar e suportam vários ambientes reacionais como ozonólises, Wittig e reações de condensação. No entanto, são insolúveis na grande maioria de solventes apolares<sup>(98, 100)</sup>.

Os ésteres borônicos são menos reativos que os ácidos borônicos, entretanto possuem as vantagens de serem mais estáveis ao ar, mais solúveis em solventes menos polares (porque não fazem ligações de hidrogênio) e suportam uma grande variedade de condições reacionais. Neste trabalho serão utilizados derivados de éster borônicos pois a solubilidade em solventes com baixa polaridade permite que os produtos formados na polimerização de unidades aromáticas permaneçam em solução e não precipitem, já que a precipitação inibe o prosseguimento da polimerização<sup>(50, 98)</sup>.

Os catalisadores de paládio (0) são complexos e possuem ampla variação de ligantes. As fosfinas são os ligantes mais utilizados pois mantêm o paládio (0) estável ao ar e possuem alta reatividade na etapa de adição oxidativa<sup>(101)</sup>.

O mecanismo da reação de Suzuki, apresentado na Figura 26, pode ser descrito pela perspectiva do catalisador de paládio, englobando as seguintes etapas:

a) A primeira etapa e determinante para a velocidade da reação é a adição oxidativa do paládio em presença de um haleto de arila, formando um complexo organo-paládio  $R^1-Pd(II)-X$ .

b) Em presença de base (geralmente alcóxidos e carbonatos), ocorre a troca do haleto pelo ânion da base formando a espécie paládio  $R^1-Pd(II)-CO_3$ , o qual possui maior reatividade devido ao caráter básico. Além disso, a base forma uma espécie tetraédrica iônica com o composto borônico.

c) Em seguida, o intermediário  $R^1-Pd(II)-CO_3$  e a espécie tetraédrica iônica fornece através da transmetalização, o intermediário  $R^1-Pd(II)-R^2$ .

d) Por fim, a eliminação redutiva restaura o catalisador de paládio (0) e a ligação simples entre os radicais  $R_1$  e  $R_2$ , é formada.<sup>(102)</sup>

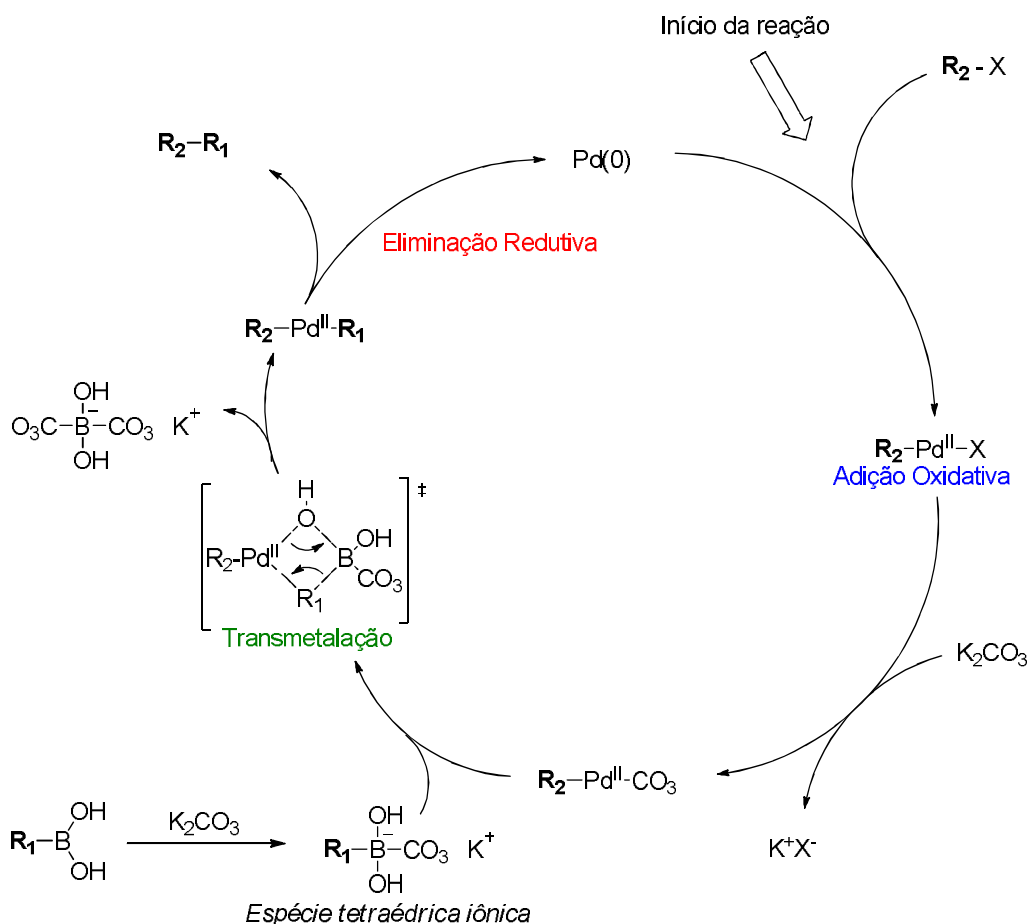


Figura 26 – Mecanismo genérico da reação de acoplamento Suzuki usando catalisador de paládio(0), ácido borônico e carbonato como base.

## 2.14. Cálculos teóricos

Para auxiliar no entendimento das propriedades químicas dos materiais, uma ferramenta amplamente utilizada pela comunidade científica é o uso de cálculos teóricos fornecido por softwares específicos, como por exemplo, ACD/labs que permite estimar os ambientes químicos de cada elemento em uma molécula, auxiliando na elucidação da estrutura em conjunto com a espectrometria de ressonância magnética nuclear; e o Gaussian 09, ferramenta baseada em princípios da mecânica quântica, que permite estimar a geometria de estruturas, os níveis eletrônicos, as energias de excitação e a força rotacional de uma molécula.

Força rotacional (*Rotational Strength*,  $R_{\text{vel}}$ ), pode ser definida teoricamente pelo tratamento de Rosenfeld<sup>(103)</sup>, através do produto escalar das partes imaginárias dos momentos de dipolo elétrico ( $\epsilon$ ) e magnético ( $\mu$ ) de transições eletrônicas de uma determinada molécula, como mostra a Equação 8:



$$R_{\text{vel}} = \text{Im}[\epsilon \cdot \mu] \quad \text{Equação (10)}$$

Em outras palavras, moléculas moléculas quirais, a força rotacional será diferente de zero<sup>(104)</sup>.

O procedimento do cálculo de  $R_{\text{vel}}$  baseia-se, inicialmente, na otimização estrutural da molécula (através de métodos *Ab Initio*) para que em seguida seja feita a estimativa da força rotacional em função do comprimento de onda.

A importância da força rotacional neste trabalho é o fato de que o valor estimado por cálculos teóricos é diretamente proporcional à intensidade do dicroísmo circular determinado experimentalmente para uma molécula quiral<sup>(105)</sup>. Portanto é possível efetuar um comparativo entre  $R_{\text{vel}}$  e CD e verificar se as estruturas geométricas otimizadas, de fato correspondem as estruturas reais<sup>(106)</sup>.

### 3. OBJETIVO GERAL

Avaliar as correlações entre a estrutura de uma série de copolímeros alternados baseados em fluoreno contendo centros quirais (Figura 27) e as propriedades ópticas relativas, visando potencial aplicação destes como metamateriais.

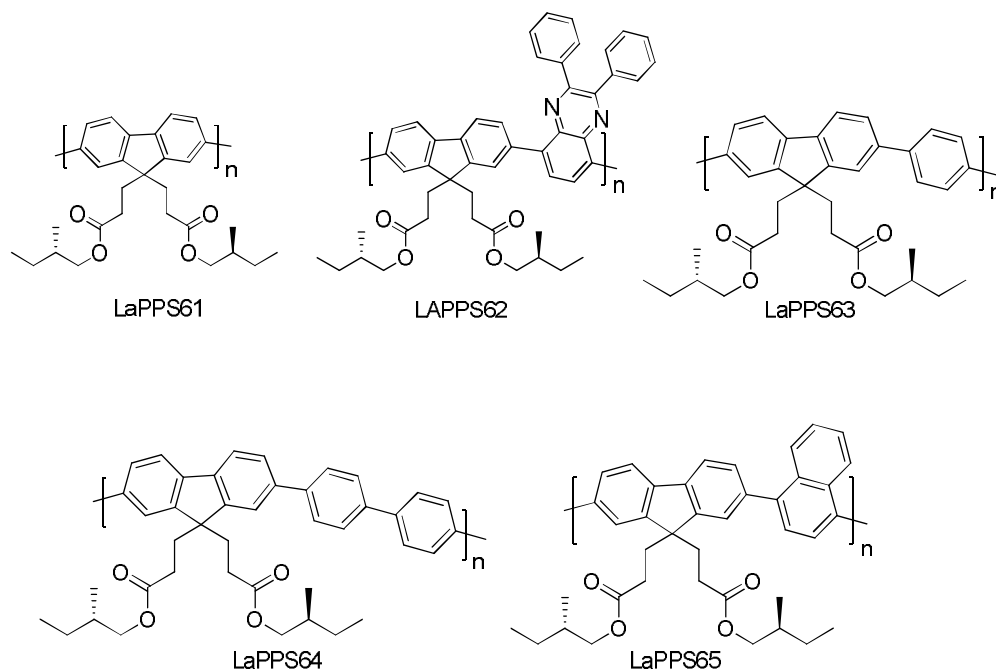


Figura 27 – Série de polímeros estudados nesta Tese.

#### 3.1. Objetivos específicos

- Sintetizar os monômeros derivados do fluoreno e preparar os polímeros desejados através da policondensação de Suzuki;
- Caracterizar as estruturas sintetizadas através de técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio e carbono;
- Determinar a massa molar dos polímeros cromatografia de permeação em gel (GPC);
- Determinar propriedades térmicas dos polímeros através da calorimetria diferencial de varredura (DSC);
- Avaliar a influência da variação gradual da temperatura aplicada no tratamento térmico dos filmes poliméricos frente à espectroscopia de absorção molecular (UV-Vis) e à espectroscopia de dicroísmo circular (CD);
- Avaliar a influência da variação de espessura do filme polimérico determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) frente às propriedades ópticas de

espectrofotometria de absorção molecular (UV-Vis) e de espectrofotometria de dicroísmo Circular (CD);

- Determinar o fator de dissimetria ( $g_{abs}$ ) e o parâmetro de quiralidade ( $k$ ) para cada polímero;
- Efetuar uma aproximação teórica para cada polímero e confrontá-la com os resultados experimentais.
- Propor estruturas geométricas dos polímeros baseados em resultados experimentais e teóricos;
- Propor um modelo de correlação entre as propriedades selecionadas de polímeros quirais, com o intuito de auxiliar a confecção de futuros polímeros aplicados em metamateriais.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

---

### 4.1. Reagentes e Solventes

Os reagentes 2,7-dibromofluoreno, acrilato de terc-butila, brometo de tetrabutilamônio, (S)-2-metilbutanol, 1,4-dibromobenzeno, 1,4-dibromonaftaleno, 4,4'-dibromo-bifenileno, tetrakis(trifenilfosfina) paládio (0), [1,1'-Bis(difenilfosfino)ferroceno] dicloro paládio(II), bis(pinacolato)diborano, acetato de potássio, ácido trifluoroacético, e os solventes água, tolueno, N,N'-dimetilformamida, diclorometano, etanol e clorofórmio foram adquiridos pela Aldrich. Sulfato de magnésio anidro foi adquirido pela Fisher. Sílica gel 60-200 µm foi adquirida na BDH. Hidróxido de sódio e carbonato de potássio foram adquiridos pela J.T. Baker. Ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácido acético foram adquiridos na EMD. Solventes deuterados foram adquiridos pela Cambridge Isotope Laboratories. O reagente 5,8-dibromo-2,3-bis(fenil)quinoxalina foi sintetizado e caracterizados em trabalhos anteriores.

As sínteses foram monitoradas por cromatografia de camada delgada (CCD) em placas cromatográficas de 2x7cm feitas com sílica gel 60 comercializadas pela Aldrich.

### 4.2. Equipamentos

1. Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram adquiridos em um espectrômetro VARIAN Inova-400 (broadband), com  $^{13}\text{C}$  medido à 100,40 MHz e  $^1\text{H}$  medido à 399,65 MHz, usando tetrametilsilano (TMS) como referência. (SUNY)
2. As massas molares dos polímeros foram determinadas por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) usando o equipamento Aligent modelo 1100, THF como eluente e amostras de poliestireno monodisperso como padrões de calibração. (IFSC-USP)
3. Os termogramas relativos à Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram registrados no TA Instrument Q200 System, com dispositivo de resfriamento RCS-90, em atmosfera de Nitrogênio com vazão de 15 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min. (LACTEC)
4. Os espectros de absorção na região do UV-Vis foram obtidos no espectrofotômetro Shimadzu modelo UV 3101 PC, em comprimentos de onda na faixa de 300 a 800 nm. (SUNY)

5. Os espectros de Dicroísmo Circular (CD) foram obtidos usando o espectrofotômetro JASCO J-715 com limites de detecção de -2000 até +2000 mdeg (*millidegrees*) em comprimentos de onda na faixa de 300 a 600 nm. (SUNY)
6. As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas através do equipamento Hitachi S4000 usando voltagem de aceleração 25 kV. (SUNY)
7. As deposições por rotação (*spin-coating*) dos filmes poliméricos foram feitas usando o equipamento Chemat KW-4A. (SUNY)
8. O tratamento térmico (*annealing*) dos filmes poliméricos foram feitos sobre placa de aquecimento *Corning*, dentro de uma *glovebox* com ambiente inerte (Argônio). (SUNY)
8. Os espectros adquiridos pela Ressonância Magnética Nuclear foram tratados usando o software MestreC.
9. As análises dos dados adquiridos pelo UV-Vis, Dicroísmo Circular, Cromatografia de Permeação em Gel, Calorimetria de Diferencial de Varredura foram tratados usando os softwares Origin Labs e/ou Microsoft Excel.

#### 4.3. Métodos teóricos

1. Os valores de deslocamentos químicos simulados foram previstos pelo banco de dados do software ACS/Labs<sup>(107)</sup> e confirmados por valores encontrados na literatura <sup>(108, 109)</sup>.
2. Para determinar a topologia dos polímeros frente às estruturas helicoidais, uma sequência de etapas foi feita envolvendo cálculos de mecânica quântica. Inicialmente, a geometria de cada mero de cada polímero foi otimizada pela Teoria do Funcional de Densidade (*Density Functional Theory*, DFT), usando função B3LYP e 6,311G (d,p) com base de valência mista implementada pelo software Gaussian 09<sup>(110, 111)</sup>. Baseado na etapa inicial e usando os mesmos níveis teóricos de energia, a geometria de tetrâmero para cada polímero foi otimizada para duas estruturas diferentes: “R” para forma helicoidal no sentido horário e “S” para a forma helicoidal no sentido anti-horário. Os espectros eletrônicos de absorção e dicroísmo circular foram calculadas usando DFT com tempo-dependente (TDDFT).

## 5. EXPERIMENTAL

As descrições das sínteses foram divididas em duas partes: na primeira parte está descrita a síntese dos monômeros (Figura 28) e posteriormente, a síntese dos polímeros (Figura 29).

### 5.1. Síntese dos monômeros

A partir do fluoreno comercial funcionalizado com átomos de bromo nas posições 2 e 7, a primeira etapa de síntese constituiu na substituição dos dois hidrogênios do carbono 9 por acrilato de t-butila <sup>(112, 113)</sup>. Na etapa seguinte, foi feita a hidrólise ácida dos grupamentos t-butila <sup>(114, 115)</sup> para que na terceira etapa, fosse feita a esterificação com o álcool quiral, (S)-2-metilbutanol <sup>(116)</sup>. Por fim, a última etapa constituiu na conversão da funcionalização, substituindo os átomos de bromo pelo grupamento pinacolester borano <sup>(117, 118)</sup>.

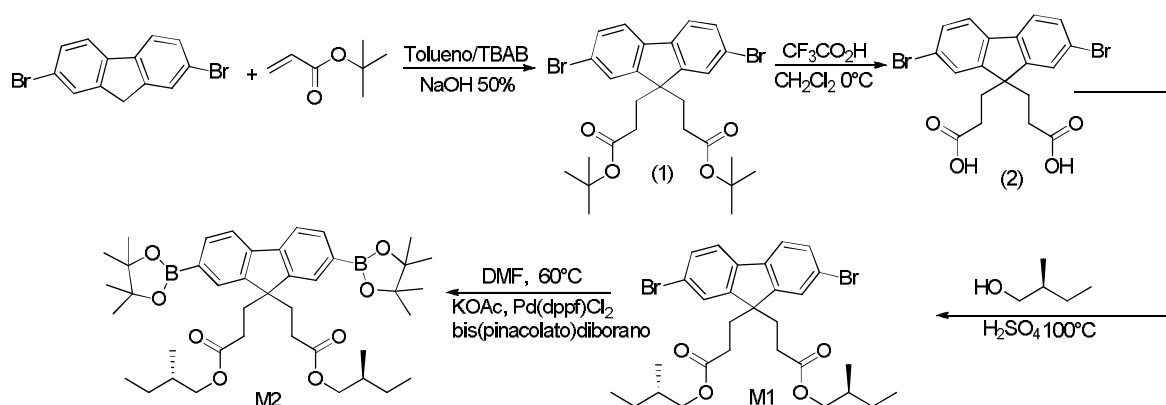
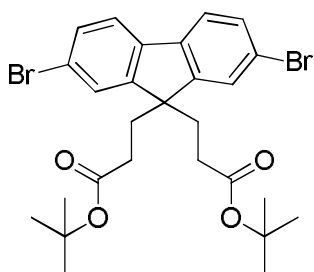


Figura 28 - Esquema ilustrativo da rota de síntese dos monômeros.

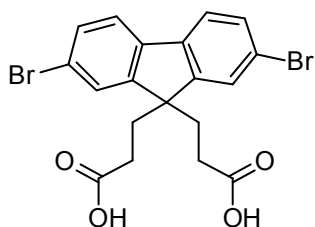
#### 5.1.1. 2,7-dibromo-9,9-bis(3-(propanoato de t-butila))fluoreno (1).



Em um balão de três entradas, 2,7-dibromofluoreno (5,00 g, 15,5 mmol), brometo de tetrabutilamônio - TBAB (125 mg, 0,445 mmol) e 30 mL de tolueno foram adicionados sob atmosfera de argônio. Após 60 minutos, 12 mL de solução aquosa 50% (m/m) de NaOH foram adicionados sob agitação por 60 minutos. Em seguida, acrilato de t-butila (7,9 g, 61,6 mmol) foi adicionado gota a gota à mistura e deixou-se o meio reacional sob agitação à 25 °C por 24 h. O produto da reação foi extraído com diclorometano e lavado três vezes com água e, posteriormente, a fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro. Em seguida, o solvente foi removido e o produto foi purificado por coluna cromatográfica de 15

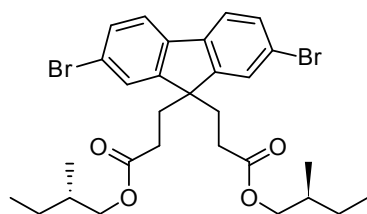
cm de altura por 2 cm de diâmetro, usando sílica gel como fase estacionária e hexano como fase móvel.

#### 5.1.2. 2,7-dibromo-9,9-bis(3-(ácido propiônico))fluoreno (2).



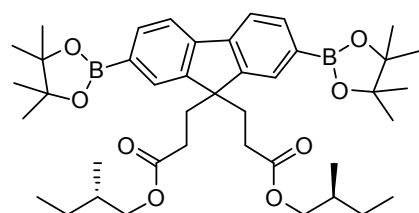
Em um balão de três entradas, 2,7-dibromo-9,9-bis(3-(propanoato de t-butila))fluoreno (**1**) (3,00 g, 5,19 mmol) e 10 mL de diclorometano foram adicionados sob atmosfera de argônio em 0 °C. Depois de 40 minutos, ácido trifluoroacético (1,2 mL, 15,6 mmol) foi adicionado gota a gota e a reação foi agitada em 25 °C por 24 h. Após, a mistura foi basificada com solução de NaOH (10% m/m) e impurezas foram extraídas com éter etílico. A solução aquosa então foi acidificada com uma solução de HCl, formando um precipitado branco. Este foi solubilizado em acetato de etila e a lavado com água três vezes e depois seco com sulfato de magnésio anidro. Em seguida, o solvente foi removido e o produto foi purificado por coluna cromatográfica de 15 cm de altura por 2 cm de diâmetro, usando sílica gel como fase estacionária e acetato de etila e hexano na razão 10:1 como fase móvel.

#### 5.1.3. 2,7-dibromo-9,9-bis(3-((S)-2-metilbutil propanoato))fluoreno (M1).



Em um balão de duas entradas, 2,7-dibromo-9,9-bis(3-(ácido propiônico))fluoreno (**2**) (2,00 g, 4,28 mmol), (S)-2-metilbutanol (3,27 g, 37,1 mmol) e duas gotas de ácido sulfúrico concentrado foram adicionados em atmosfera de argônio e deixou-se em refluxo por 24 h. Depois o produto foi extraído com acetato de etila, lavado com água gelada três vezes e uma vez com solução de bicarbonato de sódio. Em seguida, a solução orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro e o solvente foi removido. O produto foi purificado por coluna cromatográfica de 15 cm de altura por 2 cm de diâmetro, usando sílica gel como fase estacionária e hexano e acetato de etila na razão 5:1 como fase móvel.

#### 5.1.4. 2,7-bis(4,4',5,5'-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-((S)-2-metilbutil propanoato))fluoreno (M2).



Em um balão de três entradas, 2,7-dibromo-9,9-bis(3-((S)-2-metilbutil propanoato))fluoreno (M1) (1,00 g, 1,65 mmol), acetato de potássio (0,97 g, 9,9 mmol), bis(pinacolato)diborano (1,46 g, 5,77 mmol) e 25 mL de dimetilformamida seco foram adicionados em atmosfera de argônio. Após 30 minutos sob agitação, [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloropalládio

(II) (72,4 mg, 0,099 mmol) foi adicionado rapidamente e a reação permaneceu sob agitação em 60°C por 24 h. Depois o produto foi extraído três vezes com éter etílico. As fases orgânicas foram combinadas e lavadas três vezes com água e em seguida secas com sulfato de magnésio anidro. Na sequência, o solvente foi removido e o produto foi purificado por coluna cromatográfica de 15 cm de altura por 2 cm de diâmetro, usando sílica gel como fase estacionária e acetato de etila e hexano na razão 10:1 como fase móvel.

## 5.2. Síntese dos polímeros

As sínteses dos polímeros foram feitas através da policondensação de Suzuki, e de forma genérica, a rota está demonstrada na Figura abaixo.

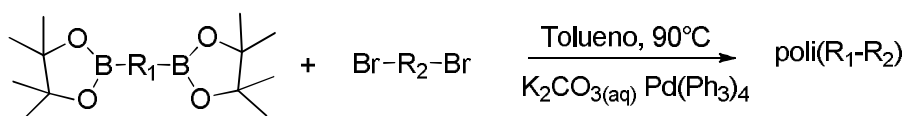
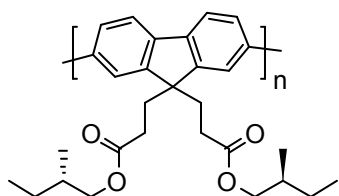


Figura 29 - Rota de síntese genérica dos polímeros baseada na policondensação de Suzuki.

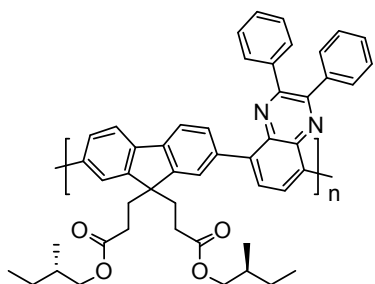
### 5.2.1 Poli(9,9-bis(3-((S)-2-metilbutil propanoato))fluoreno) (LaPPS 61).



Em um balão de três entradas, 2,7-dibromo-9,9-bis(3-((S)-2-metilbutil propanoato))fluoreno (**M1**) (205 mg, 0,29 mmol), 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-((S)-2-metilbutil propanoato))fluoreno (**M2**) (205 mg, 0,29 mmol), solução 2 mol/L de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (12 mL) e 36 mL de tolueno foram adicionados sob atmosfera de argônio. Após 30 minutos de agitação, tetrakis-(trifenilfosfina)paládio (0) (20 mg, 0,017 mmol) foi rapidamente adicionado e a mistura foi elevada a 90 °C permanecendo assim por três dias. Após, o produto foi extraído três vezes com clorofórmio e as fases orgânicas foram combinadas e secas com sulfato de magnésio anidro. Em seguida, o solvente foi removido e o produto foi purificado por coluna cromatográfica de 10 cm de altura por 2 cm de diâmetro, usando sílica gel como fase estacionária e clorofórmio como fase móvel.

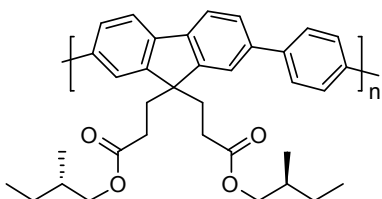


**5.2.2. Poli(9,9-bis(3-((S)-2-metilbutilpropanoato))fluoreno-alt-5,8-(2,3-bis(fenil)quinoxalina)) (LaPPS 62).**



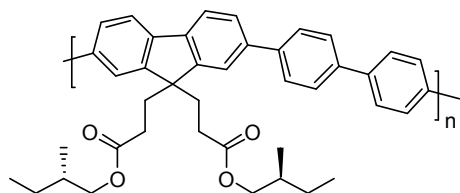
Em um balão de três entradas, 5,8-dibromo-2,3-bis(fenil)quinoxalina (**M3**) (198 mg, 0,45 mmol), 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-((S)-2-metilbutil propanoato))fluoreno (**M2**) ((315 mg, 0,45 mmol), solução 2 mol/L de  $K_2CO_3$  (12 mL) e 36 mL de tolueno foram adicionados sob atmosfera de argônio. Após 30 minutos de agitação, tetrakis-(trifenilfosfina)paládio (0) (20 mg, 0,017 mmol) foi rapidamente adicionado e a mistura foi elevada a 90 °C permanecendo assim por três dias. Após, o produto foi extraído três vezes com clorofórmio e as fases orgânicas foram combinadas e secas com  $MgSO_4$  anidro. Em seguida, o solvente foi removido e o produto foi purificado por coluna cromatográfica de 10 cm de altura por 2 cm de diâmetro, usando sílica gel como fase estacionária e clorofórmio como fase móvel.

**5.2.3. Poli(9,9-bis(3-((S)-2-metilbutilpropanoato))fluoreno-alt-1,4-fenileno)) (LaPPS 63).**



Em um balão de três entradas, 1,4-dibromobenzeno (68 mg, 0,29 mmol), 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-((S)-2-metilbutil propanoato))fluoreno (**M2**) (205 mg, 0,29 mmol), solução 2 mol/L de  $K_2CO_3$  (12 mL) e 36 mL de tolueno foram adicionados sob atmosfera de argônio. Após 30 minutos de agitação, tetrakis-(trifenilfosfina)paládio (0) (20 mg, 0,017 mmol) foi rapidamente adicionado e a mistura foi elevada a 90 °C permanecendo assim por três dias. Após, o produto foi extraído três vezes com clorofórmio e as fases orgânicas foram combinadas e secas com sulfato de magnésio anidro. Em seguida, o solvente foi removido e o produto foi purificado por coluna cromatográfica de 10 cm de altura por 2 cm de diâmetro, sílica gel como fase estacionária e clorofórmio como fase móvel.

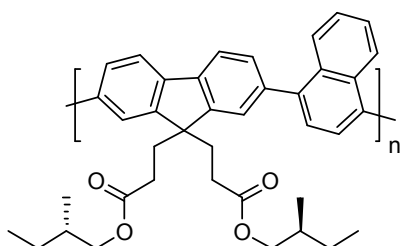
**5.2.4. Poli(9,9-bis(3-((S)-2-metilbutilpropanoato))fluoreno-alt-4,4'-bifenileno)) (LaPPS 64).**



Em um balão de três entradas, 4,4'-dibromo-bifenileno (90 mg, 0,29 mmol), 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-((S)-2-metilbutil propanoato))fluoreno (**M2**) (205 mg, 0,29 mmol), solução 2 mol/L de  $K_2CO_3$  (12 mL) e 36 mL de tolueno foram adicionados sob

atmosfera de argônio. Após 30 minutos de agitação, tetrakis-(trifenilfosfina)paládio (0) (20 mg, 0,017 mmol) foi rapidamente adicionado e a mistura foi elevada a 90 °C permanecendo assim por três dias. Após, o produto foi extraído três vezes com clorofórmio e as fases orgânicas foram combinadas e secas com sulfato de magnésio anidro. Em seguida, o solvente foi removido e o produto foi purificado por coluna cromatográfica de 10 cm de altura por 2 cm de diâmetro, usando sílica gel como fase estacionária e clorofórmio como fase móvel.

#### 5.2.5. Poli(9,9-bis(3-((S)-2-metilbutilpropanoato))fluoreno-alt-1,4-naftaleno)) (LaPPS 65).



Em um balão de três entradas, 1,4-dibromonaftaleno (83 mg, 0,29 mmol), 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-((S)-2-metilbutilpropanoato))fluoreno (**M2**) (205 mg, 0,29 mmol), solução 2 mol/L de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (12 mL) e 36 mL de tolueno foram adicionados sob atmosfera de argônio. Após 30 minutos de agitação, tetrakis-(trifenilfosfina)paládio (0) (20 mg, 0,017 mmol) foi rapidamente adicionado e a mistura foi elevada a 90 °C permanecendo assim por três dias. Após, o produto foi extraído três vezes com clorofórmio e as fases orgânicas foram combinadas e secas com sulfato de magnésio anidro. Em seguida o solvente foi removido e o produto foi purificado por coluna cromatográfica de 10 cm de altura por 2 cm de diâmetro, usando sílica gel como fase estacionária e clorofórmio como fase móvel.

### 5.3. Preparação de filmes poliméricos

#### 5.3.1. Preparação de filmes para estudo da variação de temperatura de tratamento térmico (*annealing*).

Para este estudo, foram preparados filmes poliméricos através da deposição por rotação (*spin-coating*). Primeiramente, placas de vidro 2,0 cm x 1,0 cm usadas como substratos para os filmes foram limpas com água e sabão neutro. Em seguida, as placas foram imersas em água deionizada e submetidas ao ultrassom por 5 minutos e depois novamente por mais 5 minutos usando acetona. Em paralelo, uma solução de 10 mg/mL em clorofórmio puro foi preparada para cada polímero.

O processo de deposição consistiu em recobrir a superfície do substrato limpo com a solução de polímero e em seguida submetê-lo a 1100 rpm (rotações por minuto) durante 1 minuto.

Para cada polímero, foram preparados 8 filmes e cada um deles foi submetido a diferentes temperaturas de cozimento (*annealing*): 25; 50; 75; 100; 125; 150; 175 e 200 °C. Todas seguiram o mesmo ciclo de tratamento térmico, sob atmosfera de argônio, as amostras foram submetidas ao aquecimento gradativo controlado por uma hora, seguido de um resfriamento gradativo igualmente controlado.

### **5.3.2. Preparação de filmes para estudo da variação de espessura**

Para obter diferentes espessuras, foram preparadas 5 soluções de concentrações diferentes de cada polímero: 5; 10; 20; 30 e 40 mg/mL, usando clorofórmio como solvente. Cada solução foi depositada por *spin-coating* sob uma placa de vidro previamente limpa usando rotação de 1100 rpm durante 1 minuto.

Todas as amostras com diferentes espessuras foram submetidas à mesma temperatura de recozimento (*annealing*) e para cada polímero, foi escolhida a temperatura que apresentou maior intensidade na espectrofotometria de dicroísmo circular, provenientes do resultado do item 6.2.1, que serão apresentados adiante.

As espessuras foram determinadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) medindo a secção transversal da amostra.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

Os resultados obtidos e as discussões deste trabalho estão divididas em duas partes:

Na primeira parte, serão apresentados os resultados e as discussões com relação à obtenção de todos os compostos propostos, suas caracterizações estruturais e térmicas, e os mecanismos de reação referentes à cada etapa de síntese.

Na segunda parte, serão apresentados os resultados e as discussões relativos às propriedades fotofísicas de cada polímero. Primeiramente, serão avaliados os efeitos do tratamento térmico e os efeitos da variação de espessura. Na sequência, serão apresentados os fatores de dissimetria, os parâmetros de quiralidade e as aproximações teóricas. Por fim, serão apresentados os modelos de correlação entre o parâmetro de quiralidade ( $\kappa$ ) e as propriedades (experimentais e teóricas) de cada polímero.

## 6.1. PRIMEIRA PARTE - CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

---

### 6.1.1. Síntese dos monômeros

#### 6.1.1.1. Caracterização do 2,7-dibromo-9,9'-bis(3-(terc-butilpropanoato))fluoreno (1)

O mecanismo de adição conjugada 1,4 da síntese do composto (1) está ilustrado na Figura 30. Na primeira etapa, um dos átomos de hidrogênio de caráter ácido ligado ao carbono 9 do fluoreno é abstraído pela base hidróxido de sódio gerando um carbânion secundário relativamente estável<sup>(90)</sup>. Esta etapa ácido-base é determinante na velocidade da reação. Na segunda etapa, em presença de um composto carbonilado  $\alpha,\beta$  insaturado, a base conjugada do fluoreno atua como nucleófilo atacando o carbono  $\beta$  (devido a sua densidade de carga positiva), formando uma ligação covalente e um ânion enolato ressonante. Em seguida, o carbono  $\alpha$  do ânion enolato é protonado em presença da água (que atua como ácido de lewis) e, conseqüentemente, a base é reestabelecida. O mecanismo se repete para o segundo átomo de hidrogênio do ligado ao carbono 9, fornecendo o composto desejado<sup>(119)</sup>.

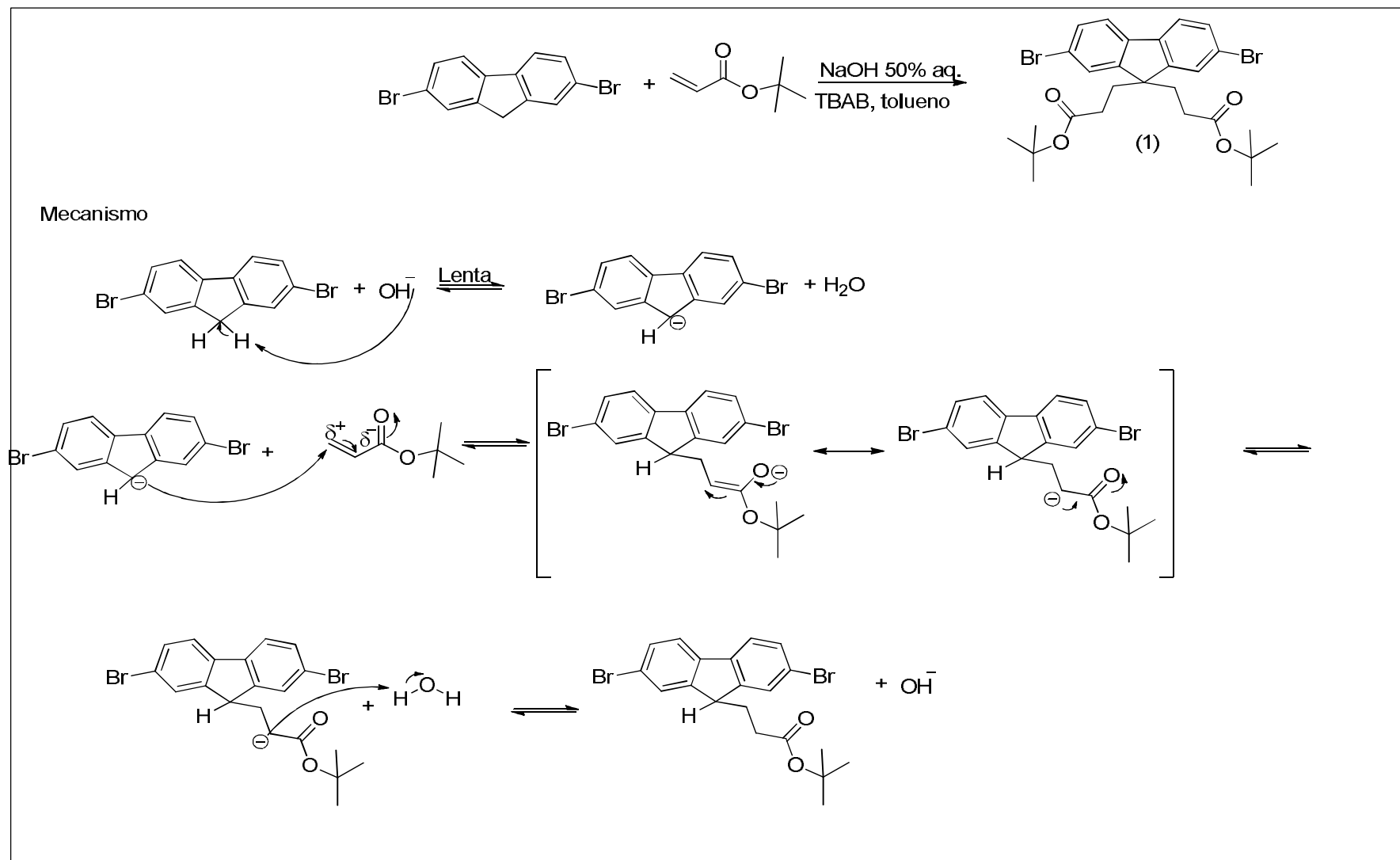


Figura 30 – Mecanismo de reação de obtenção do composto (1).

Após o processo de purificação, o resultado foi de 6,55 g de sólido branco que representa 73% de rendimento da reação. Para confirmar a obtenção do produto desejado, foram feitas análises de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  do composto (1), mostrados a seguir.

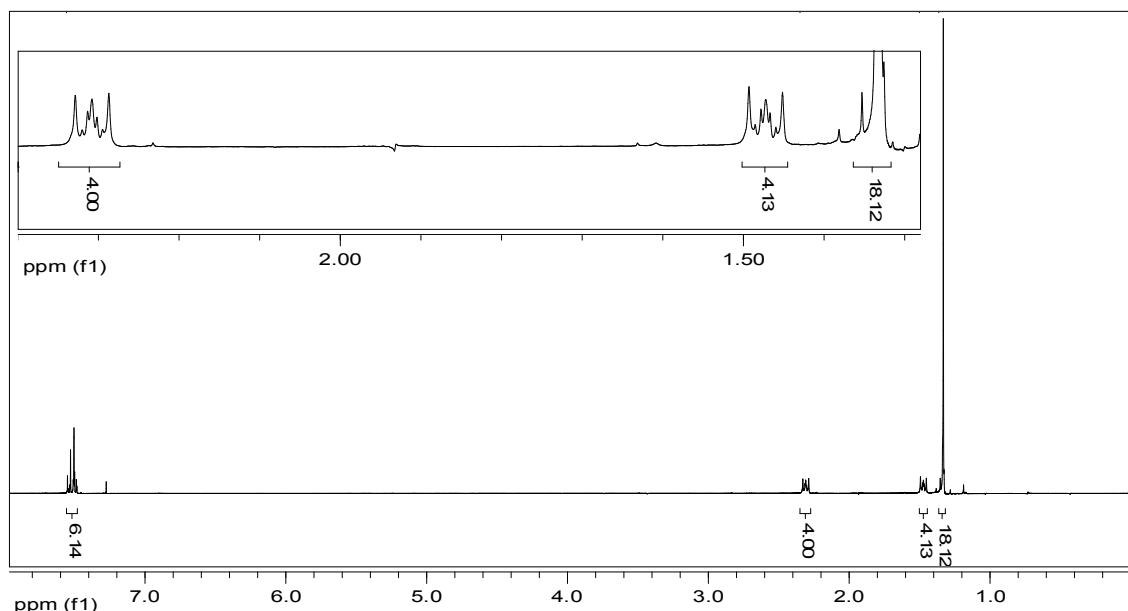
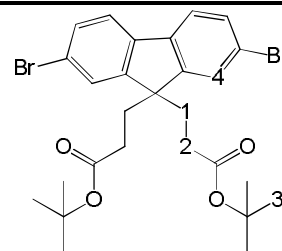


Figura 31 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto (1).

A Figura 31 apresenta o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto (1). Todos os sinais e integrações foram correlacionados com a estrutura e estão representados na Tabela 1. A ausência do sinal em aproximadamente 3,9 ppm referente aos 2 átomos de hidrogênio ligados ao carbono 9 do fluoreno, confirma que o composto proposto foi sintetizado com êxito.

Tabela 1 – Deslocamentos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  do composto (1)

Hidrogênio	Exp. $\delta$ (ppm)	Teórico $\delta$ (ppm)	Exp.	Teórico
1	2,30, t	2,46	4,00H	4H
2	1,47, t	2,41	4,13H	4H
3	1,33, s	1,45	18,12H	18H
4	7,47-7,55, m	7,50-7,80	6,14H	6H



A Figura 32 mostra o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto (1). Todos os sinais observados foram correlacionados com a estrutura de interesse e comparados com os sinais previstos pelo software ACD e colocados na Tabela 2.

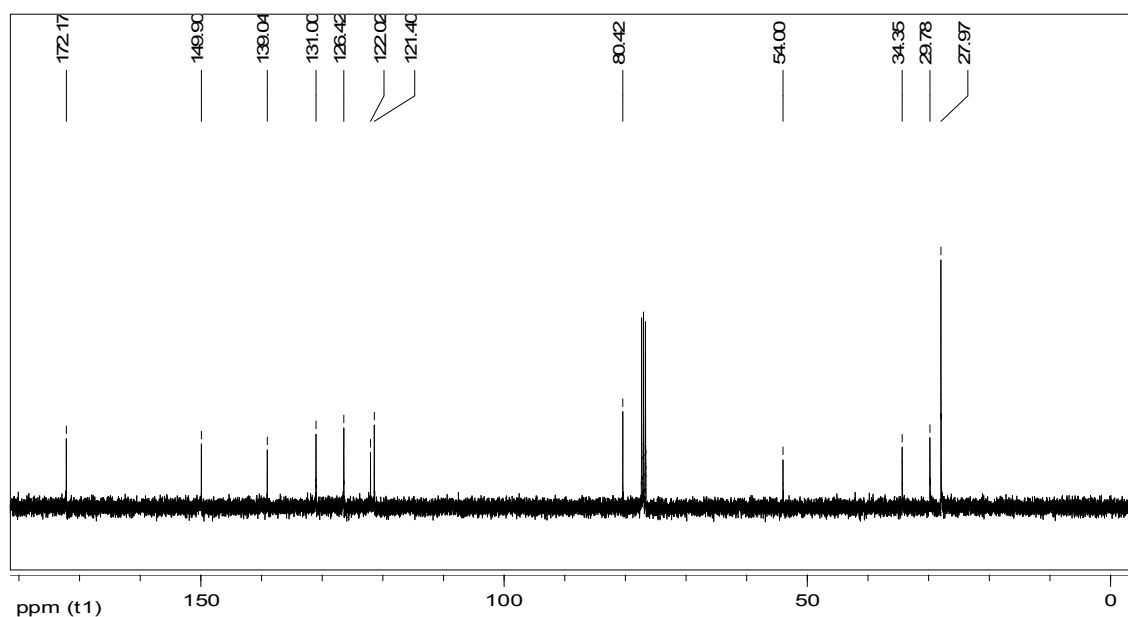
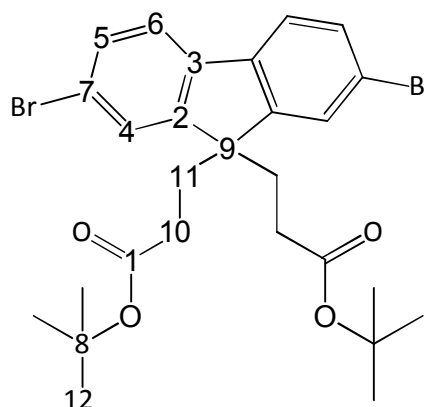


Figura 32 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto (1).

Dentre os sinais, o mais relevante é o sinal do carbono 9 em 54,00 ppm, condizente com o esperado, uma vez que esta região é referente aos átomos de carbono quaternários. Além disso, a presença de sinais em 172,17 e em 80,42 ppm indica que no composto analisado, há átomos de carbono característicos de grupamento éster.

Tabela 2 – Deslocamentos químicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto (1).

Carbono	Exp. $\delta$ (ppm)	Teórico $\delta$ (ppm)
1	172,17	173,30
2	149,90	153,02
3	139,03	143,52
4	131,00	132,73
5	126,42	129,17
6	122,01	120,02
7	121,39	120,02
8	80,42	80,57
<b>9</b>	<b>54,00</b>	<b>53,60</b>
10	34,35	34,41
11	29,97	33,02
12	27,97	28,10





#### 6.1.1.2. Caracterização do 2,7-dibromo-9,9'-bis(3-(ácido propanóico))fluoreno) (2)

O mecanismo de reação da síntese do composto (2) baseia-se em reações de clivagem em meio ácido, a partir de composto (1), ilustrado na Figura 33. O mecanismo inicia-se pela protonação do oxigênio do carbonila em meio ácido formando cátion oxônio susceptível ao ataque nucleofílico que, em presença de água, forma um intermediário tetraédrico. Na sequência, através de uma reação ácido/base, o intermediário é desprotonado, neutralizando a carga da estrutura. Na etapa seguinte, novamente por uma reação ácido/base, o oxigênio do grupamento terc-butóxido é protonado, tornando-o um bom grupo abandonador que, através do rearranjo, é eliminado na forma de t-butanol. Por fim, ocorre a desprotonação da carbonila em presença de um nucleófilo. O mesmo mecanismo ocorre para o segundo grupamento éster, fornecendo o composto diácido desejado.

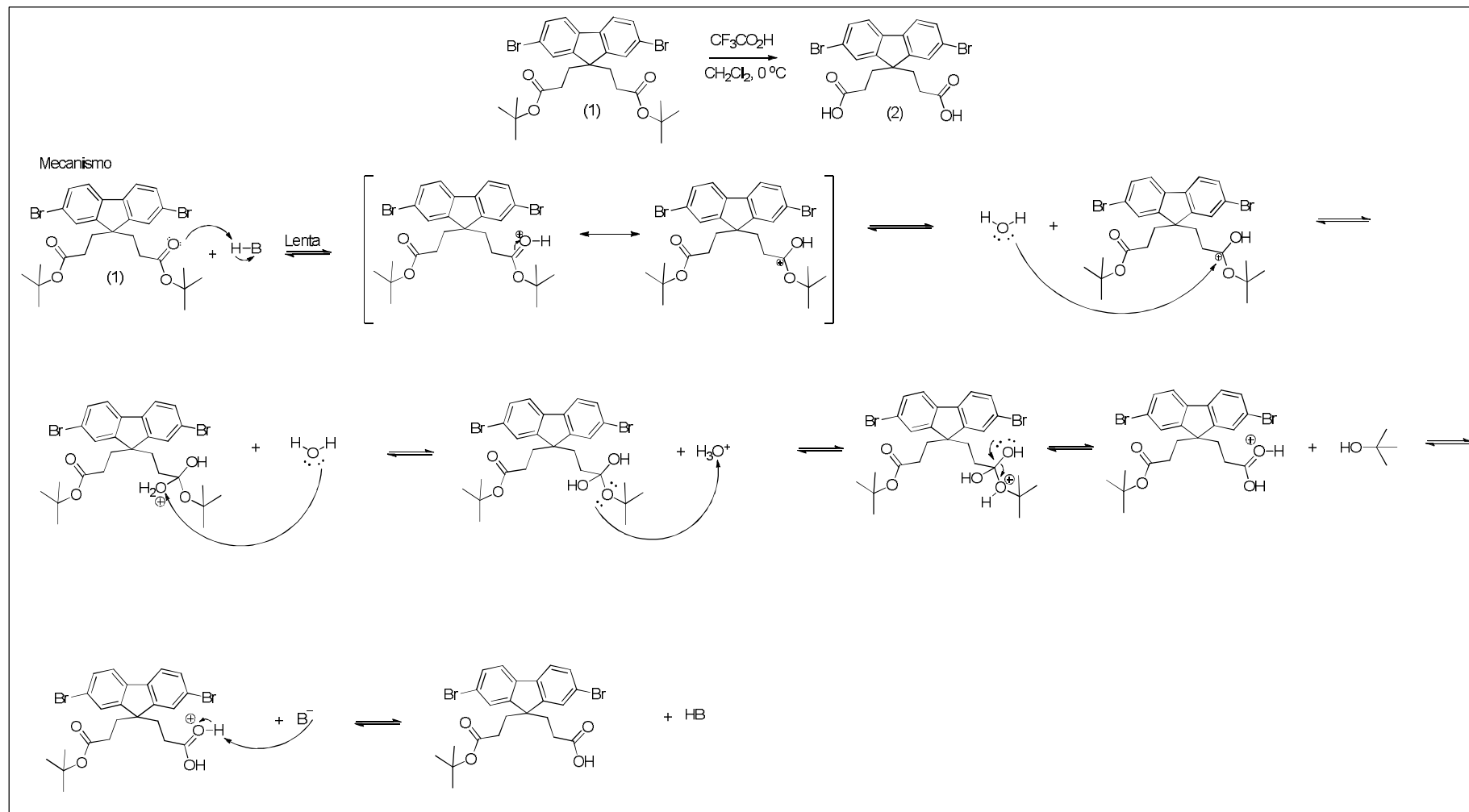


Figura 33 - Mecanismo de formação do composto (2).

Após o processo de purificação, o resultado foi de 2,1g de sólido branco que representa 87% de rendimento da reação. Para confirmar a obtenção do produto desejado, foram adquiridos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , usando como solvente DMSO deuterado. A Figura 34 mostra o espectro correspondente.

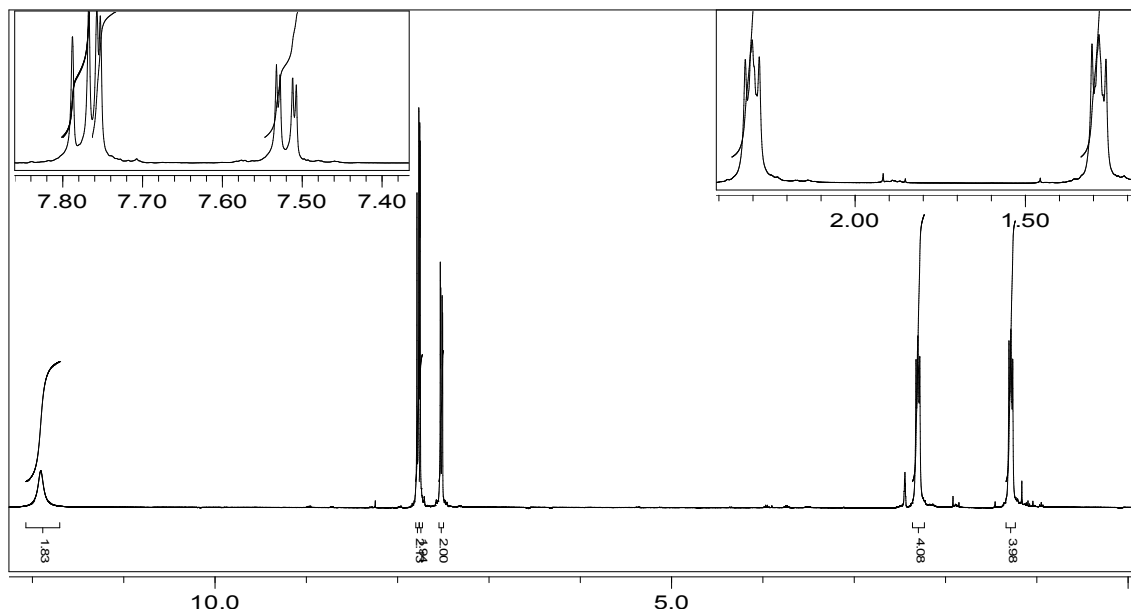
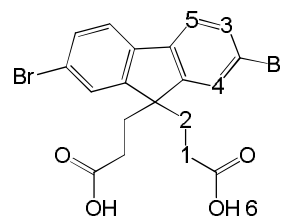


Figura 34 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto (2).

Todos os sinais observados no espectro foram correlacionados com os átomos de hidrogênio da molécula. Dentre os sinais, o mais relevante é em 11,90 ppm, atribuído aos átomos de hidrogênio dos grupamentos ácido carboxílico, formados durante a hidrólise ácida. Além disso, o sinal intenso em 1,45 ppm referente aos 18 átomos de hidrogênio dos grupamentos t-butila, não está presente no espectro, confirmando a sua eliminação da estrutura principal. Os valores de deslocamento químico e integrais estão representados na Tabela 3.

Tabela 3 – Deslocamentos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  do composto (2).

Hidrogênio	Exp. $\delta$ (ppm)	Teórico $\delta$ (ppm)	Exp.	Teórico
1	1,28, t	2,46	3,98H	4H
2	2,30, t	2,60	4,08H	4H
3	7,51, dd	7,37	2,00H	2H
4	7,75, d	7,49	1,94H	2H
5	7,77, d	7,68	2,13H	2H
6	11.90, s	11,49	1,83H	2H



A Figura 35 mostra o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto (2). Os sinais obtidos foram todos correlacionados com a estrutura de interesse, comparados com os sinais calculados teoricamente e colocados na Tabela 4.

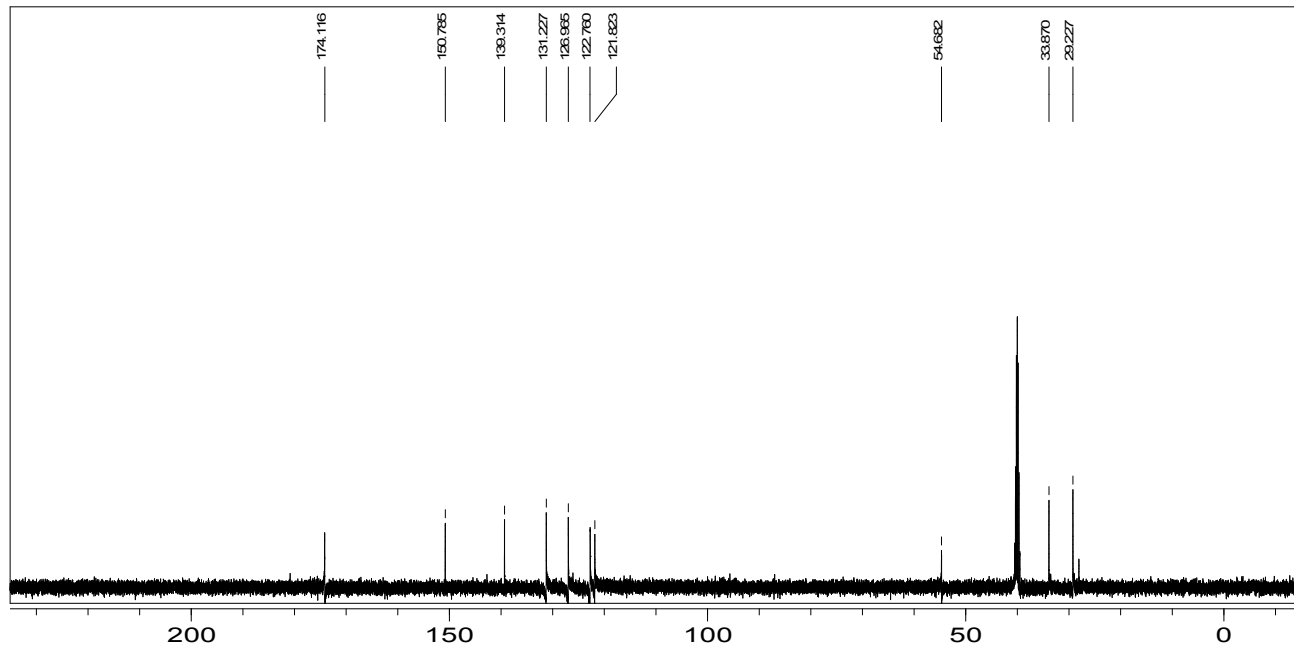
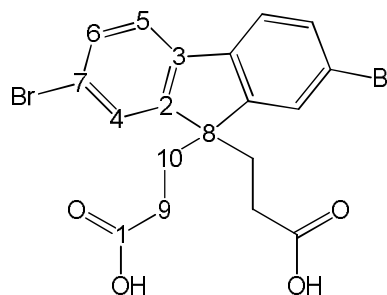


Figura 35 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto (2).

O aspecto mais significativo a ser observado neste espectro é a ausência de dois sinais: 80,42 ppm, referente aos átomos de carbono terciário dos grupamentos t-butila; e o sinal intenso em 27,97 ppm dos átomos de carbono primário, também pertencentes a t-butila, sugerindo que a hidrólise foi efetuada com sucesso.

Tabela 4 – Deslocamentos químicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto (2).

Carbono	Exp. $\delta$ (ppm)	Teórico $\delta$ (ppm)
1	173,60	178,63
2	150,27	151,35
3	138,80	143,98
4	130,71	133,19
5	126,45	129,17
6	122,25	121,83
7	121,31	121,83
8	54,17	55,14
9	33,36	35,17
10	28,71	32,76



**6.1.1.3. 2,7-dibromo-9,9-bis(3-((S)-2-metilbutil propanoato))fluoreno (M1)**

O mecanismo ilustrado na Figura 36 para formação do composto (M1) a partir do composto (2), segue o mecanismo de esterificação entre grupamentos ácido carboxílico e hidroxila em meio ácido. Inicialmente, o átomo de oxigênio da carbonila é protonado em presença do ácido sulfúrico, fornecendo um intermediário que possui três estruturas ressonantes. Na segunda etapa, o par de elétrons do grupamento hidroxila do (S)-2-metilbutanol age como nucleófilo, atacando o carbocátion dihidroxilado e na sequência o ácido sulfúrico é restaurado. Em seguida, o ácido sulfúrico protona uma das hidroxilas, a qual é eliminada na forma de água e restaurando a carbonila protonada que, por fim, é desprotonada em presença de água. O mesmo mecanismo ocorre para o segundo ácido carboxílico, fornecendo o composto desejado.

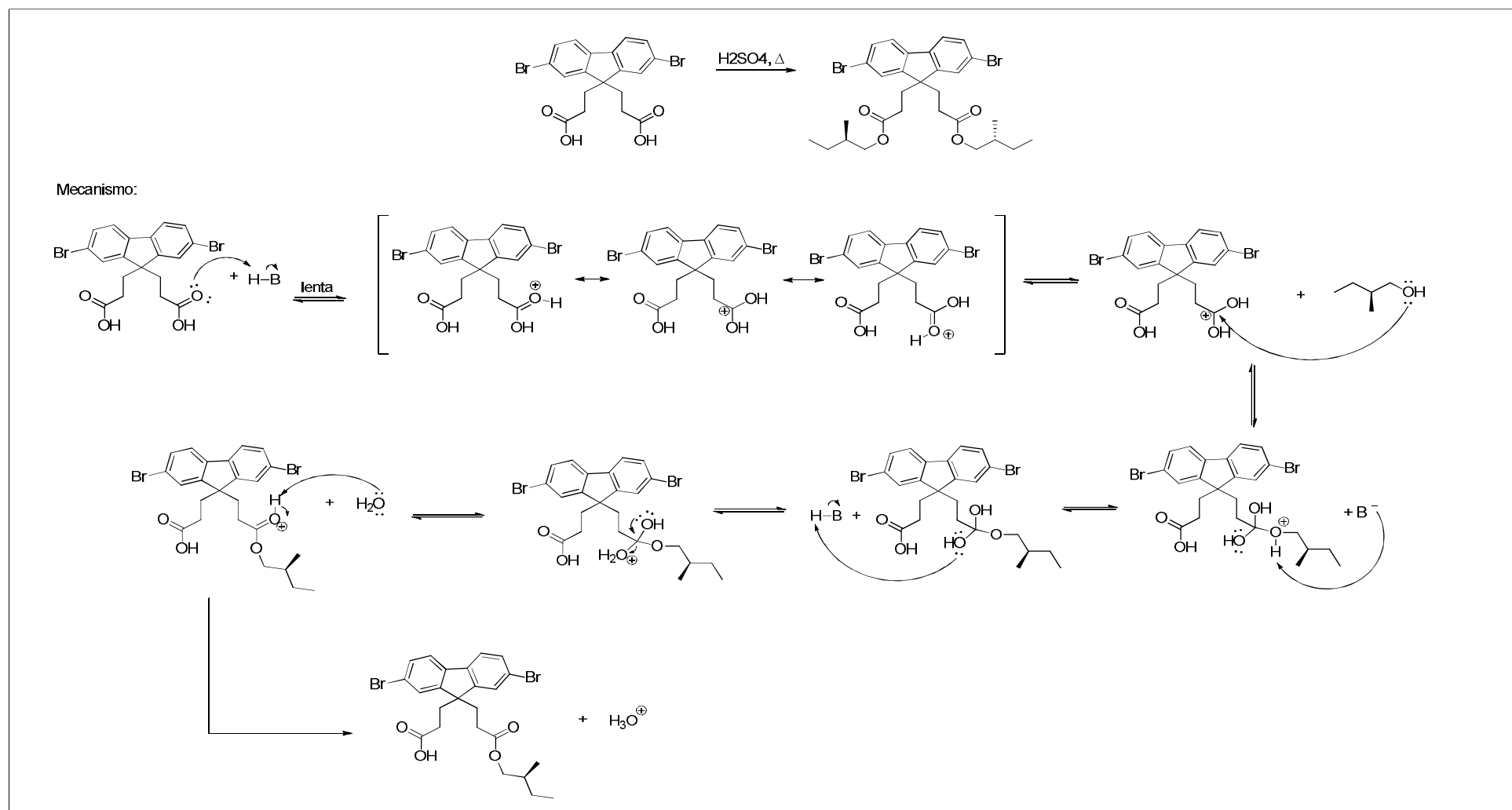


Figura 36 - Mecanismo de formação do composto M1.

Após o processo de purificação, o resultado foi de 2,16g de sólido branco que representa 84% de rendimento da reação. Para confirmar a obtenção do produto desejado, foram adquiridos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , usando clorofórmio deuterado como solvente. A Figura 37 mostra o espectro de RMN  $^1\text{H}$  com sinais integrados. Os valores de deslocamento químico e integrais estão representados na Tabela 5.

Todos os sinais do espectro foram correlacionados com a estrutura sintetizada, sendo que o sinal mais significativo está presente em 3,66 ppm, representando os átomos de hidrogênio ligados ao carbono 5. Além disso, os sinais integrados abaixo de 1,6 ppm correspondentes à átomos de carbono alifático, comprovam que a esterificação do composto ocorreu de maneira satisfatória.

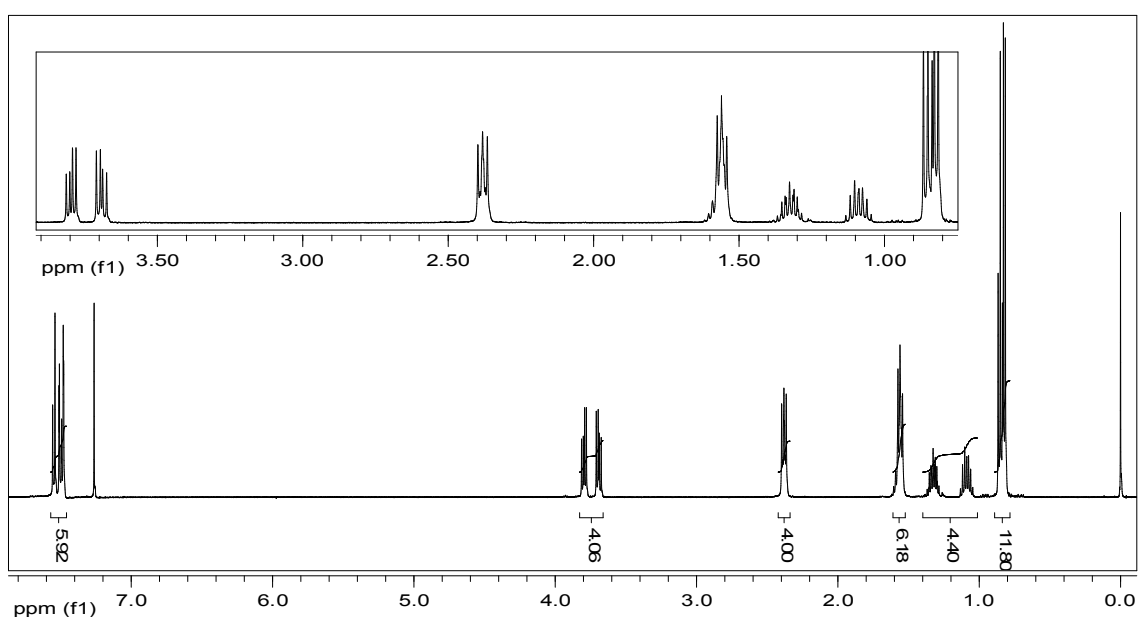
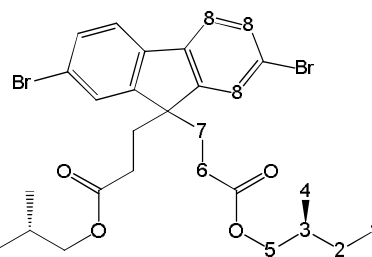


Figura 37 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto (M1).

Tabela 5 – Deslocamentos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  do composto (M1).

Hidrogênio	Exp. $\delta$ (ppm)	Teórico $\delta$ (ppm)	Exp.	Teórico
1 e 4	0,82	0,87	11,80H	12H
2	1,03-1,32	1,17-1,50	4,40H	4H
3 e 7	1,52-1,60	1,39-1,49	6,18H	6H
<b>5</b>	<b>3,66</b>	<b>3,87-3,98</b>	<b>4,00H</b>	<b>4H</b>
6	2,36-2,40	2,51-2,57	4,06H	4H
8	7,47-7,55	7,43-7,75	5,92H	6H



A Figura 38 mostra o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ . Todos os sinais foram correlacionados com a estrutura e representados na Tabela 6. Dentre os sinais identificados, o sinal mais significativo está presente em 69,20 ppm, referente ao átomo de carbono ligado ao átomo de oxigênio do grupamento carboxílico.

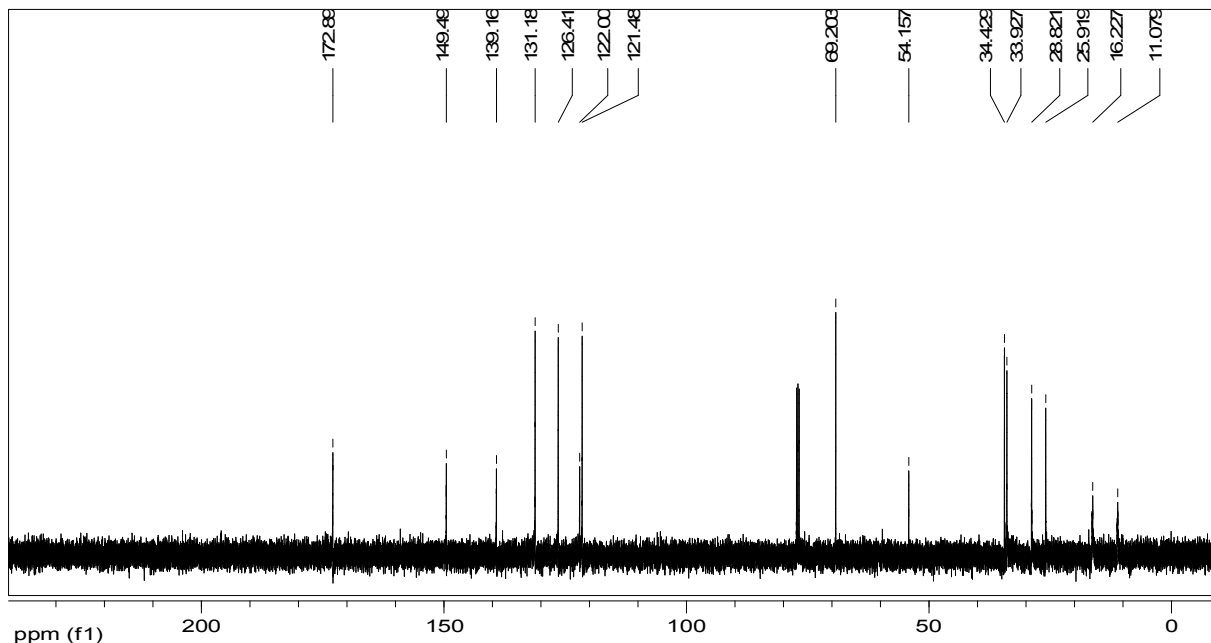
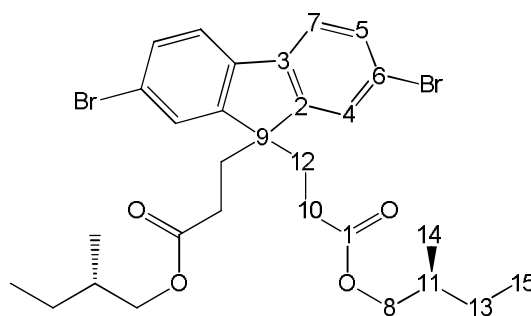


Figura 38 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto (M1).

Tabela 6 – Deslocamentos químicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto (M1).

Carbono	Exp. $\delta$ (ppm)	Teórico $\delta$ (ppm)
1	172,89	172,00
2	149,49	153,02
3	139,16	143,02
4	131,18	132,73
5	126,41	129,17
6	122,00	120,02
7	121,48	119,85
<b>8</b>	<b>69,20</b>	<b>69,16</b>
9	54,16	53,66
10	34,43	34,41
11	33,93	33,41
12	28,82	33,02
13	25,92	26,21
14	16,23	16,58
15	11,08	11,33





#### 6.1.1.4. 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-((S)-2-metilbutil propanoato))fluoreno (M2)

O mecanismo de reação para a formação do composto (M2) a partir do composto (M1) apresentado pela Figura 39, segue o mecanismo Miyaura de borolação,<sup>(120)</sup> bastante semelhante à reação de polimerização de Suzuki, discutida previamente. No entanto, o material de partida, bis(pinacolato)diborano é um ácido de Lewis fraco não havendo, portanto, evidências de coordenação com o ânion acetóxi. Assim, não há formação da espécie tetraédrica ativada, necessária para a reação de acoplamento Suzuki.

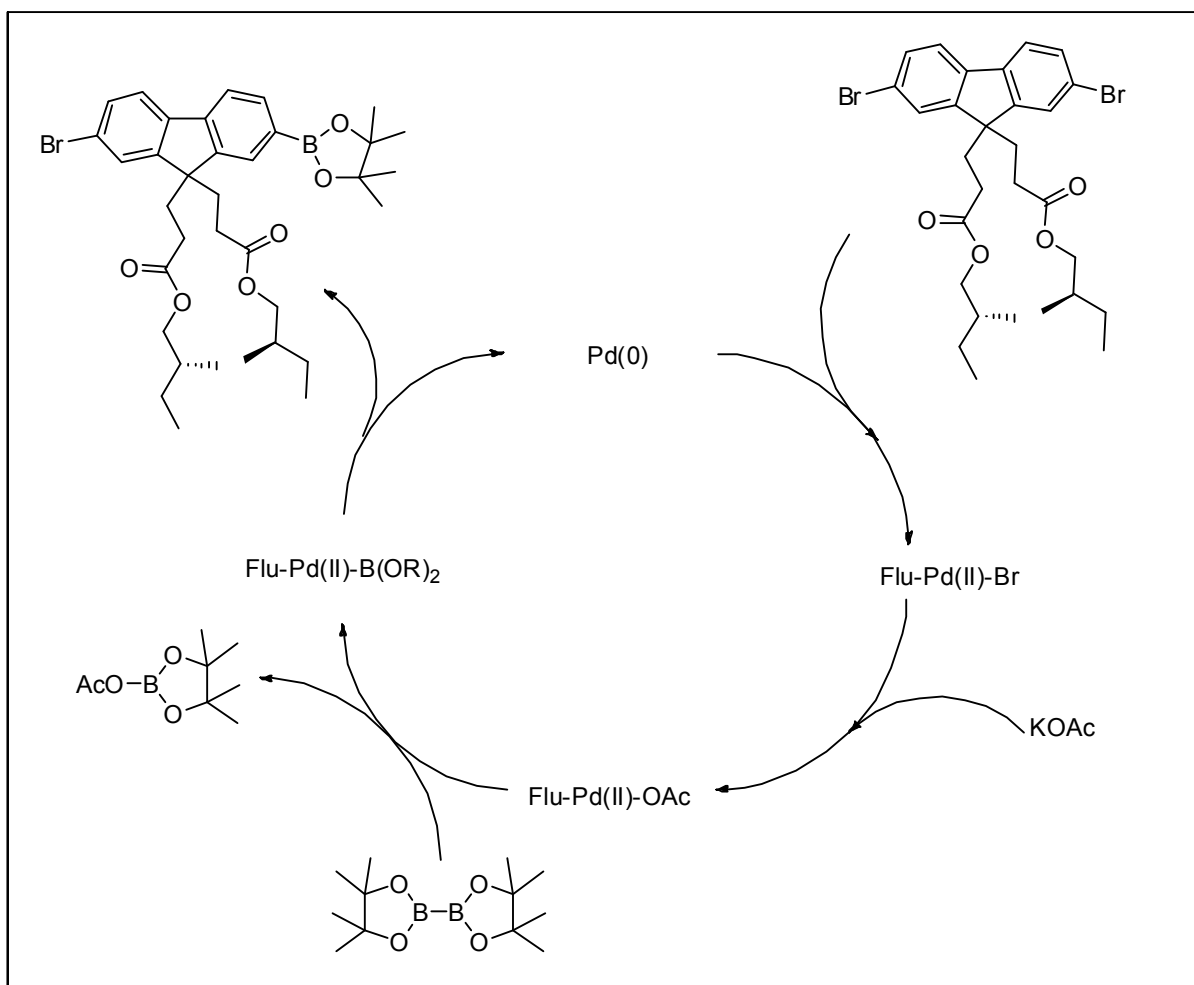


Figura 39 - Mecanismo da reação Miyaura para a formação do composto (M2).

Após o processo de purificação, o resultado foi 0,65g de sólido branco que representa 57% de rendimento da reação. Para confirmar a obtenção do produto desejado, foram obtidos os espectros de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, usando como solvente clorofórmio deuterado. A Figura 40 mostra o espectro de RMN <sup>1</sup>H.

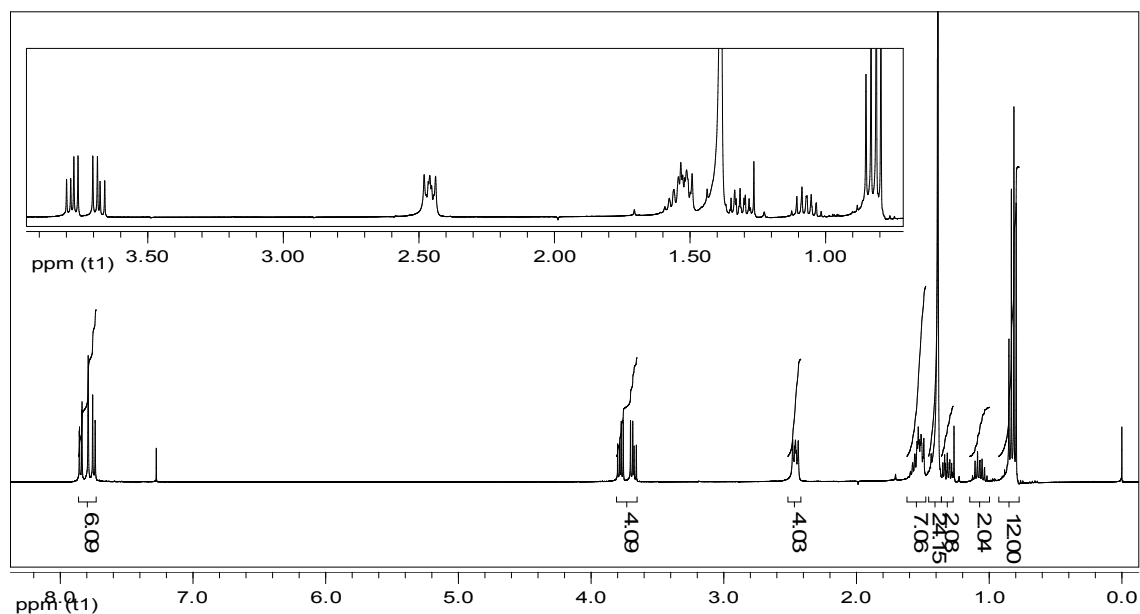
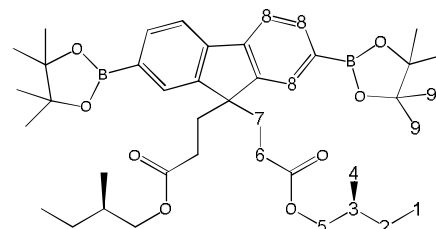


Figura 40 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto (M2).

Novamente todos os sinais observados foram correlacionados com a estrutura formada e os valores de deslocamento químico e integrais estão apresentados na Tabela 7. Dos valores observados, o mais importante é representado pelos átomos de hidrogênio do carbono 9 em 1,38ppm, pertencente ao grupamento pinacol éster adicionado à estrutura durante a reação. Além disso, pode-se observar que os sinais referentes aos grupamentos da cadeia lateral permanecem inalterados, não havendo portanto, evidência de reações secundárias que poderiam hidrolisar o grupamento éster, devido à presença de meio básico durante a reação.

Tabela 7 – Deslocamentos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  do composto (M2).

Hidrogênio	Exp. $\delta$ (ppm)	Teórico $\delta$ (ppm)	Exp.	Teórico
1 e 4	0,79-0,85	0,85-0,91	12,00H	12H
2	1,00-1,36	1,17-1,47	4,12H	4H
<b>9</b>	<b>1,38</b>	<b>1,35</b>	<b>24,15H</b>	<b>24H</b>
3 e 7	1,49-1,59	1,78-1,85	7,06H	6H
6	2,43-2,48	2,52-2,57	4,03H	4H
5	3,65-3,79	3,87-3,98	4,09H	4H
8	7,73-7,85	7,61-7,71	6,09H	6H



A Figura 41 mostra o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto (M2). Os sinais obtidos foram todos correlacionados com a estrutura de interesse, comparados com os sinais simulados e estão representados na Tabela 8.

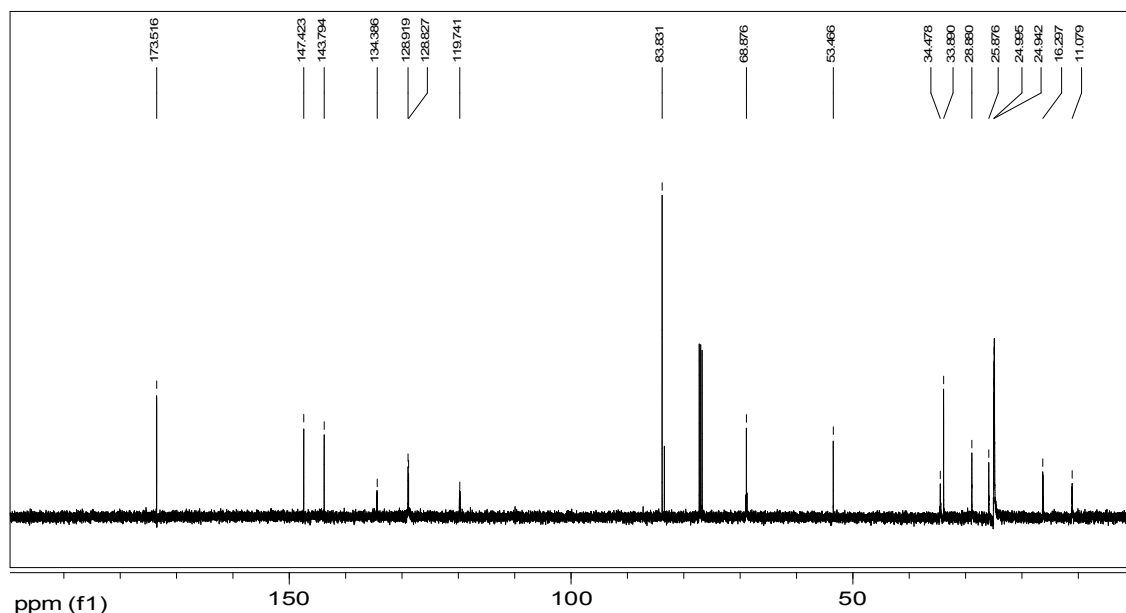
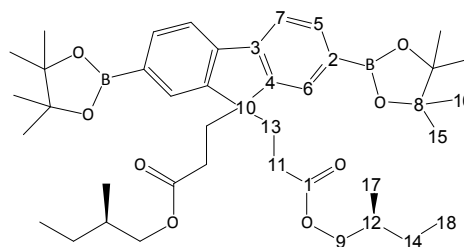


Figura 41 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto (M2).

Dentre os sinais observados, os mais relevantes são os sinais em 24,94 e 24,99 ppm, referentes aos átomos de carbono do grupamento pinacol éster presentes na estrutura. Porém, os átomos de carbono 3 a 7 apresentam-se mais deslocados em relação ao deslocamento teórico, provavelmente porque apresentam menor blindagem eletrônica pela presença do átomo de boro ligado ao átomo de carbono. Este fator pode não ter sido considerado nos cálculos utilizados pelo software.

Tabela 8 – Deslocamentos químicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto (M2).

Carbono	Exp. $\delta$ (ppm)	Teórico $\delta$ (ppm)
1	173,51	172,00
2	147,42	143,40
3	143,42	130,46
4	134,38	124,21
5	128,91	119,98
6	128,82	107,53
7	119,74	97,05
8	83,83	84,75
9	68,87	69,16
10	53,46	53,60
11	34,47	34,41
12	33,89	33,41
13	28,87	33,02
14	25,85	26,21
15	24,99	25,20
16	24,94	25,09
17	16,29	16,58
18	11,07	11,33



### 6.1.2. Caracterização estrutural e térmica dos polímeros

Os polímeros foram caracterizados por três técnicas distintas para avaliar suas propriedades estruturais (RMN e GPC) e térmicas (DSC).

#### 6.1.2.1. Caracterização estrutural por RMN.

Todos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  que foram adquiridos, possuem baixa resolução dos sinais. Este fator é atribuído a diminuição dos tempos de relaxação  $T_2$  devido ao enrijecimento das cadeias e também a presença de múltiplas conformações<sup>(121, 122)</sup>.

Outra característica observada foi a solubilidade relativamente baixa dos polímeros em clorofórmio deuterado. Esse comportamento era esperado, pois cadeias poliméricas rígidas e conjugadas, geralmente possuem baixa solubilidade. Vários solventes foram testados como tolueno, clorobenzeno, THF e DMF e todos apresentaram o mesmo grau de solubilidade. A escolha do clorofórmio como solvente para a caracterização estrutural e também para as caracterizações fotofísicas, é devido à alta volatilidade que facilita a processabilidade e a baixa influência sobre as propriedades fotofísicas dos materiais.

### 6.1.2.1.1. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do LaPPS61

Após o processo de purificação, o resultado foi 120 mg de sólido branco levemente amarelado, que representa 47% de rendimento da reação. A Figura 42 mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do LaPPS61.

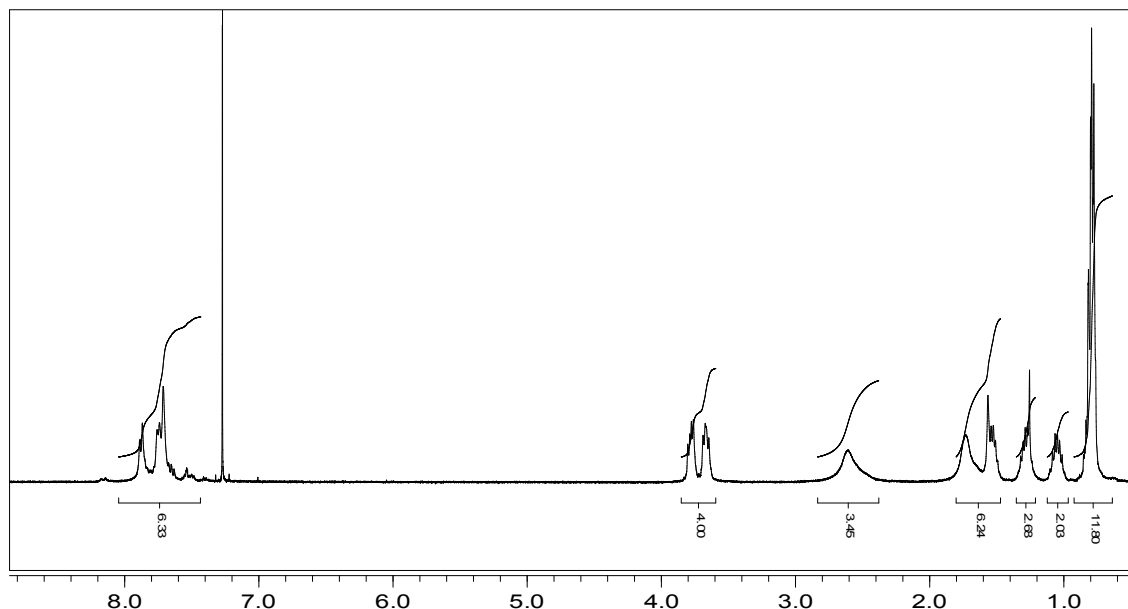
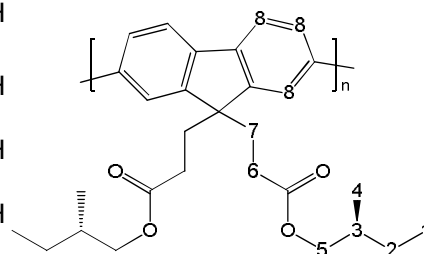


Figura 42 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do LaPPS61.

Não foi possível identificar todos os átomos de hidrogênio da estrutura devido à sobreposição de sinais que dificultaram a integração. Os sinais encontrados estão mostrados na Tabela 9, abaixo:

Tabela 9 – Deslocamentos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  do LaPPS61.

Hidrogênio	Exp. $\delta$ (ppm)	Teórico $\delta$ (ppm)	Exp.	Teórico
1 e 4	0,79	0,87	11,80H	12H
2	0,98-1,35	1,23-1,43	4,71H	4H
3 e 7	1,47-1,82	1,39-1,83	6,24H	6H
5	3,82-3,61	3,89-3,96	4,00H	4H
6	2,60	2,44-2,56	3,45H	4H
8	7,45-7,95	7,18-7,78	6,33H	6H



Correlacionando as integrações entre os sinais em 0,79 ppm referente aos átomos de hidrogênio do carbono 1 e 4 (totalizando 12 átomos de hidrogênio) e em 7,45-7,95 ppm

(referente aos átomos de hidrogênio aromáticos da estrutura, totalizando 6 átomos de hidrogênio), nota-se que a proporção teórica de hidrogênio foi mantida experimentalmente.

#### 6.1.2.1.2. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do LaPPS62

Após o processo de purificação, o resultado foi 180 mg de sólido amarelo que representa 53% de rendimento da reação. A Figura 43 mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do LaPPS62.

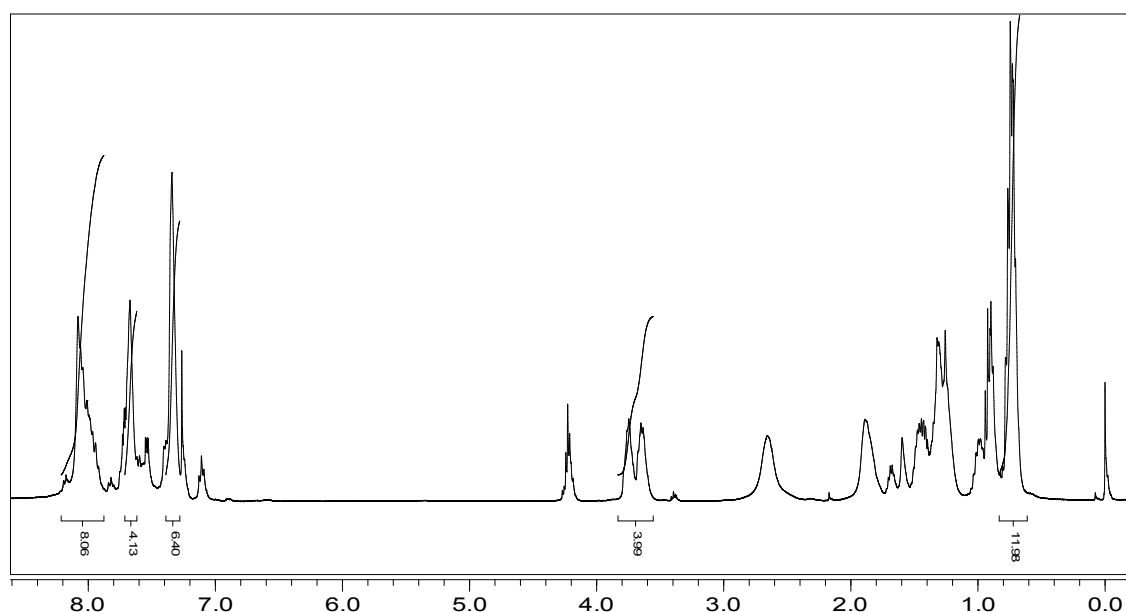
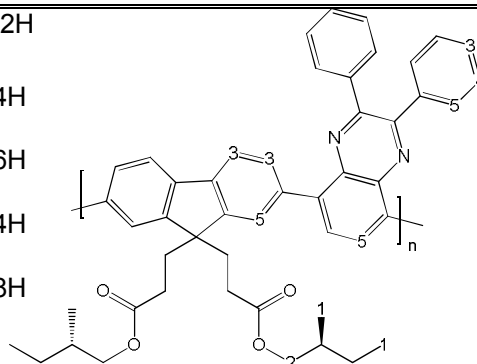


Figura 43 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do LaPPS62.

Assim como no espectro de RMN do LaPPS61, não foi possível identificar todos os átomos de hidrogênio da estrutura devido à sobreposição de sinais. No entanto, a estrutura pode ser determinada pela identificação de alguns átomos de hidrogênio mostrados na Figura 43, cujos valores estão apresentados na Tabela 10. Os valores de integração encontrados experimentalmente condizem com os valores dados pela estrutura, como mostram as integrais dos sinais em 7,88-8,10 ppm; 7,51-7,76 ppm e 7,27-7,42 ppm, referentes aos átomos de hidrogênio aromáticos das unidades fluoreno e quinoxalina.

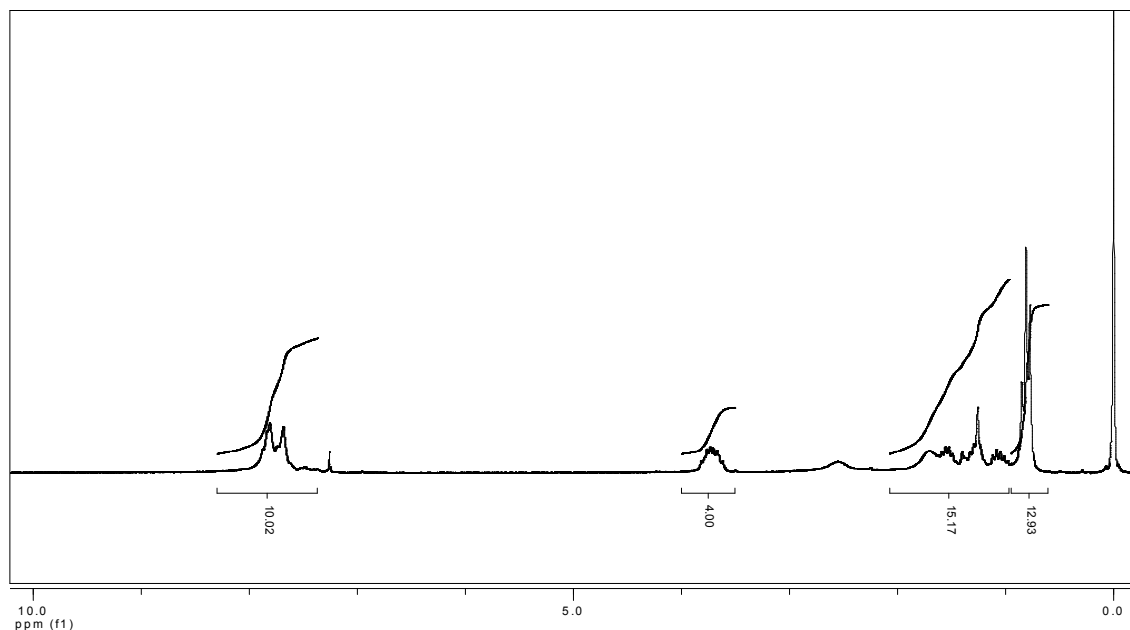
Tabela 10 – Deslocamentos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  do LaPPS62.

Hidrogênio	Exp. $\delta(\text{ppm})$	Teórico $\delta(\text{ppm})$	Exp.	Teórico
1	0,67-0,80	0,87-0,90	11,98H	12H
2	3,57-3,79	3,86-3,99	3,99H	4H
3	7,27-7,42	7,20-7,29	6,40	6H
4	7,51-7,76	7,54-7,86	4,13	4H
5	7,88-8,10	8,06-8,11	8,05	8H



#### 6.1.2.1.3. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do LaPPS63

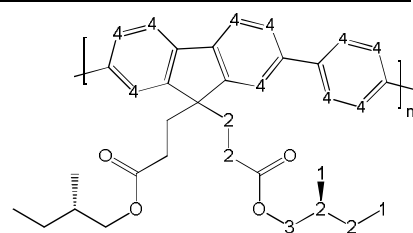
Após o processo de purificação, o resultado foi 140 mg de sólido branco amarelado que representa 87% de rendimento da reação. A Figura 44 mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o polímero LaPPS63 e os valores encontrados foram colocados na Tabela 11.

Figura 44 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do LaPPS63.

O indício da obtenção da estrutura é dado pela integração do sinal situado em 7,33-8,08 ppm referente às unidades aromáticas do fluoreno e fenileno, sendo o valor encontrado igual a 10,02, consideravelmente próximo ao dado pela estrutura teórica.

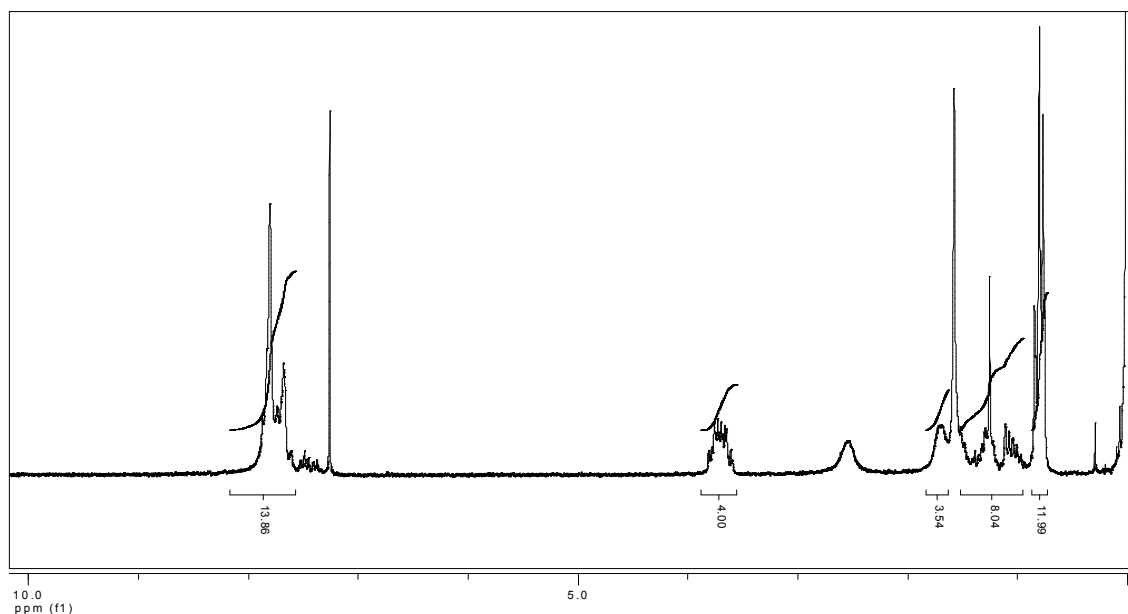
Tabela 11 – Deslocamentos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  do LaPPS63.

Hidrogênio	Exp. $\delta(\text{ppm})$	Teórico $\delta(\text{ppm})$	Exp.	Teórico
1	0,77-0,85	0,90	11,80H	12H
2	0,95-1,86	1,55-2,32	15,71H	14H
3	3,60-3,85	4,18-4,48	4,00H	4H
4	7,33-8,08	7,40-7,90	10,02H	10H



#### 6.1.2.1.4. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do LaPPS64

Após o processo de purificação, o resultado foi 125 mg de sólido branco amarelado que representa 69% de rendimento da reação. A Figura 45 mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o polímero LaPPS64 e os valores encontrados estão dispostos na Tabela 12.

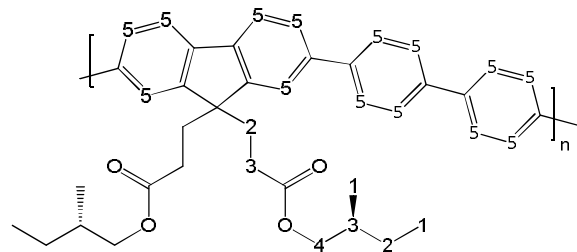
Figura 45 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do LaPPS64.

Dentre os sinais identificados o mais relevante é o sinal em 7,59-7,98 ppm referente aos átomos de hidrogênio aromáticos das unidades fluoreno e bifenileno. A integração deste sinal é de 13,86H, muito próximo ao valor de 14H estimado teoricamente.



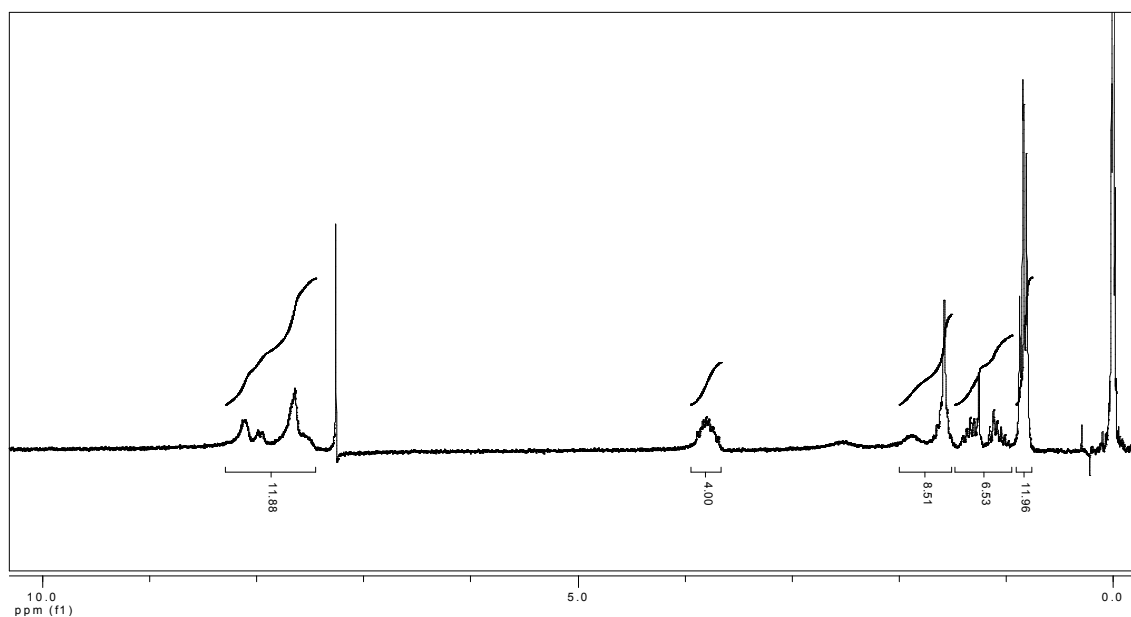
Tabela 12 – Deslocamentos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  do LaPPS64.

Hidrogênio	Exp. $\delta(\text{ppm})$	Teórico $\delta(\text{ppm})$	Exp.	Teórico
1	0,75-0,93	0,90	11,99H	12H
2	0,96-1,45	1,55-2,26	8,04H	8H
3	1,66-1,83	2,25-2,32	3,54H	6H
4	3,61-3,86	4,18-4,48	4,00H	4H
5	7,59-7,98	7,20-7,90	13,86H	14H



#### 6.1.2.1.5. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do LaPPS65

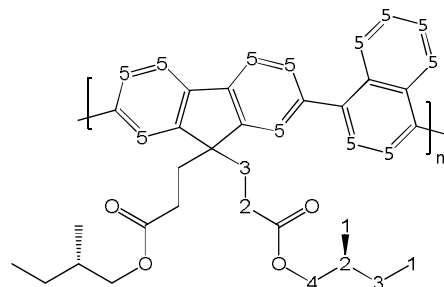
Após o processo de purificação, o resultado foi 150 mg de sólido branco amarelado que representa 86% de rendimento da reação. A Figura 46 mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o polímero LaPPS65 e os valores encontrados foram colocados na Tabela 13 – Deslocamentos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  do LaPPS65. Tabela 13.

Figura 46 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do LaPPS65.

Assim como na caracterização dos polímeros anteriores, o sinal de maior importância situa-se em 7,44-8,22 ppm referente aos átomos de hidrogênio aromáticos presentes no fluoreno e naftaleno. A integração deste sinal forneceu o valor de 11,88H, próximo ao valor teórico de 12H.

Tabela 13 – Deslocamentos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  do LaPPS65.

Hidrogênio	Exp. $\delta(\text{ppm})$	Teórico $\delta(\text{ppm})$	Exp.	Teórico
1	0,76-0,92	0,90	11,99H	12H
2	0,97-1,37	2,25-2,32	6,53H	6H
3	1,52-2,00	1,55-2,26	8,51H	8H
4	3,67-3,90	4,18-4,48	4,00H	4H
5	7,47-8,22	7,55-8,08	11,88H	12H



#### 6.1.2.2. Caracterizações por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Os polímeros foram submetidos à análise por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) para a determinação da massa molar. Os valores obtidos estão dispostos na Tabela 14.

Tabela 14 - Valores obtidos por GPC

Valores	LaPPS61	LaPPS62	LaPPS63	LaPPS64	LaPP65
Mn (kDa)	7,6	6,1	17,6	11,8	26,7
Mw (kDa)	18,7	8,2	29,2	17,3	54,0
Mz (kDa)	39,5	10,5	61,2	25,5	91,0
PDI (Mw/Mn)	2,47	1,34	1,66	1,47	2,02
Mw 10% baixo (kDa)	2,3	2,70	9,3	6,2	12,8
Mw 10% Alto (kDa)	65,0	17,0	55,3	32,9	111,9
Grau de polimerização	41,5	10,8	55,5	28,7	93,8

Os resultados de GPC mostraram que o polímero com a menor massa molar ponderal média (Mw) é o LaPPS62, com 8,2 kDa (copolímero contendo a unidade quinoxalina). Isso pode ser explicado pelo impedimento estérico devido ao grupamento volumoso 2,3-bisfenilquinoxalina, durante a reação de polimerização. Oposto ao LaPPS62, o LaPPS65 (copolímero contendo a unidade naftaleno), apresentou maior Mw, cujo valor foi de valor 54 kDa. Apesar deste grupamento ser relativamente mais volumoso quando comparado aos outros polímeros LaPPS63 (copolímero contendo unidade fenileno) e LaPPS64 (copolímero contendo a unidade bifenileno), provavelmente este fato não acarretou impedimento estérico durante a reação de polimerização. Fazendo uma

comparação com polímeros flexíveis (polietileno, por exemplo), cujos valores de massa molar são da ordem de 100 a 1000 kDa, os valores determinados para os copolímeros deste trabalho são relativamente baixos. O principal fator para o baixo grau de polimerização observado é o fato que, a flexibilidade dada pelas unidades conjugadas é pequena, em vista da rigidez das unidades aromáticas. Além disso, é estabelecido pela literatura que polímeros totalmente conjugados sintetizados pela policondensação de Suzuki possuem baixas massas molares, em geral, menores que 100kDa <sup>(123-125)</sup>.

Com relação a índice de polidispersão (PDI) todos os polímeros apresentaram valores entre 1,34 e 2,47, valores dentro do esperado para reações de policondensação <sup>(126, 127)</sup>.

#### **6.1.2.3. Caracterizações por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

Esta técnica é utilizada para avaliar os processos térmicos que ocorrem em materiais poliméricos devido às variações de temperatura. Existem dois tipos de transições termodinâmicas: as de primeira ordem, tais como as temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e a cristalização ( $T_c$ ); e as de segunda ordem, como por exemplo a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) particularmente é importante para identificar a faixa de temperatura a qual cadeias poliméricas de fase amorfa apresentam movimentação segmental decorrente da energia fornecida pelo calor, ou seja, permitem a mudança de conformação. Sendo uma transição de segunda ordem, em geral o processo pode ser caracterizado mudança da linha base no termograma <sup>(126, 127)</sup>.

Na Figura 47 estão demonstradas as curvas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para todos os polímeros sintetizados. Os valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de cada polímero estão dispostos na Tabela 15.

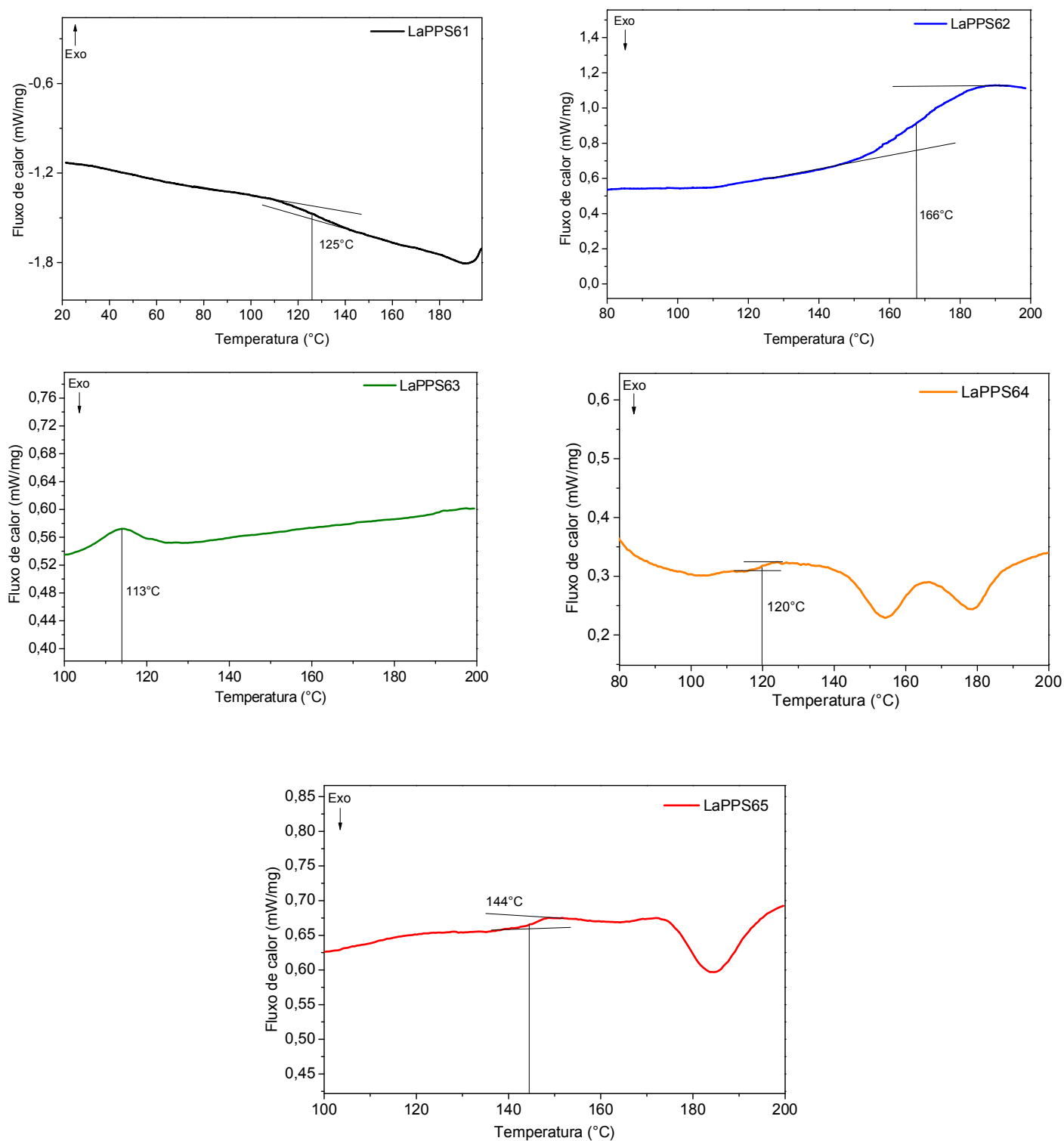


Figura 47 - Curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos polímeros.

Tabela 15 – Valores de transição vítrea dos polímeros sintetizados.

Polímero	Transição Vítrea (°C)
LaPPS61 (homopolímero de fluoreno)	125
LaPPS62 (fluoreno e quinoxalina)	166
LaPPS63 (fluoreno e fenila)	113
LaPPS64 (fluoreno e bifenila)	120
LaPPS65 (fluoreno e naftaleno)	144

Observa-se que o homopolímero do fluoreno (LaPPS61) apresentou Tg em 125 °C, valor ligeiramente maior do que os valores encontrados na literatura<sup>(123, 128)</sup>, isto pode ser atribuído a presença de grupamentos carbonílicos que induzem ao efeito de ancoramento, ocasionado pela maior interação inter- ou intramolecular das cadeias laterais.

O polímero LaPPS62, apresentou a maior temperatura de Tg em 166 °C, e tal fator pode ser atribuído ao baixo grau de liberdade dada pelas unidades quinoxalina presentes no copolímero <sup>(129)</sup>.

Com relação ao copolímero de fluoreno e fenileno, LaPPS63, a temperatura de Tg em 113 °C, o menor valor dentre os polímeros sintetizados. Pode-se atribuir esse comportamento aos dois fatores: primeiro fator é o alto grau de liberdade dado pelo fenileno que possui livre rotação no eixo do polímero; e o segundo é o afastamento das unidades fluoreno, minimizando os efeitos de ancoramento citados acima e de maneira semelhante, já foi reportado na literatura para o copolímero de fluoreno e piridina<sup>(130)</sup>.

Analisando o resultado obtido para o LaPPS64, a temperatura de Tg ocorre em 120 °C, valor levemente maior em relação a Tg do LaPPS63. Embora as unidades bifenila proporcionam em primeira instância, um alto grau de liberdade semelhante ao observado no LaPPS63, acredita-se que o maior afastamento das unidades fluoreno (unidade com cadeias laterais) induzem a um empacotamento mais efetivo das cadeias poliméricas. Esse tipo de empilhamento chamado empilhamento- $\pi$ , ocorre comumente em polímeros conjugados sem cadeias laterais, devido às forças de Van der Waals entre os orbitais-  $\pi$  dos elementos da cadeia principal.

Para o LaPPS65, a temperatura de Tg observada foi em 144 °C. Apesar da semelhança estrutural com o LaPPS63, a unidade naftaleno possui menor grau de liberdade devido à sua estrutura ser mais volumosa e mais impedida estericamente do que a unidade fenileno<sup>(131)</sup>.

Além das transições vítreas, em dois materiais observou-se transições exotérmicas. O LaPPS64 apresentou duas temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) em 152°C e 180°C. Este comportamento é comum em polímeros em bloco, o que não é o caso. Outra hipótese é a separação de fase na amostra. O LaPPS65 apresentou uma temperatura de cristalização ( $T_c$ ) em 184 °C.

Outro fator que deve ser considerado é a estabilidade que dos grupamentos ésteres do fluoreno até a temperatura de 200°C, comparável também ao que se encontra na literatura para cadeias laterais semelhantes. <sup>(123, 132)</sup> Este dado é grande relevância, uma vez que os estudos fotofísicos a seguir utilizam temperaturas de tratamento térmico até 200°C.

Os resultados obtidos pela técnica de DSC foram considerados insatisfatórios e de válida apenas para efeitos comparativos. Os termogramas apresentaram baixa resolução das transições vítreas em decorrência da baixa variação da capacidade calorífica dos polímeros com a temperatura. Estes resultados eram, todavia, esperados e foram atribuídos a alta rigidez das macromoléculas em estudo.

### **6.1.3. Conclusões da primeira parte - Caracterizações Estruturais**

As sínteses dos monômeros e polímeros foram efetuadas de acordo com o proposto. Os rendimentos dos compostos (1), (2) e (M1) apresentaram valores satisfatórios. Entretanto o rendimento apresentado pela síntese do composto (M2) foi considerado baixo. Os rendimentos das sínteses dos polímeros apresentaram valores satisfatórios, sendo os polímeros LaPPS63 (copolímero contendo fenileno) e LaPPS65 (copolímero contendo naftaleno) com os maiores rendimentos e também com as maiores massas molares.

As caracterizações estruturais dos monômeros determinadas por RMN apresentaram concordância com os dados teóricos simulados. No entanto, esta técnica apresentou-se complicada para a elucidação de polímeros conjugados devido ao alargamento e a sobreposição de sinais. Contudo, a integração de sinais mostrou-se eficaz na elucidação do número de hidrogênios aromáticos.

A caracterização de massa molar por GPC dos polímeros apresentou valores de massa molar entre 8,2kDa e 54kDa, condizente com os valores encontrados na literatura (até 100kDa) para polímeros conjugados semelhantes.

A caracterização térmica por DSC dos polímeros apresentaram altos valores para as temperaturas de transição vítrea (acima de 113°C), o que era esperado uma vez que cadeias totalmente conjugadas apresentam alta rigidez.

## 6.2. SEGUNDA PARTE - PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS, CÁLCULOS TEÓRICOS E MODELOS DE CORRELAÇÃO

---

### 6.2.1. Efeito da variação de temperatura de tratamento térmico e efeito da variação de espessura.

A espectroscopia na Região do UV-Vis é de extrema importância para caracterizar cromóforos em polímeros conjugados, bem como efeitos intrínsecos à morfologia no estado sólido, ou seja, em filmes poliméricos. Outra técnica de grande relevância é a espectroscopia de Dicroísmo Circular, que auxilia na identificação de cromóforos que possuem atividade quiro-óptica frente à luz circularmente polarizada, como as estruturas helicoidais quirais. Para avaliar o comportamento dos polímeros, dois fatores que possuem grande influência sobre as propriedades morfológicas e fotofísicas dos polímeros conjugados foram analisados: a temperatura de recozimento (*annealing*) e a espessura dos filmes.

O chamado recozimento (*annealing*) é uma técnica utilizada para eliminar a história térmica do filme, pois as cadeias poliméricas adquirem conformações fora do equilíbrio no momento da deposição por rotação (*spin coating*), devido à alta rotação e à rápida evaporação do solvente. A velocidade de deposição foi escolhida em 1100 rpm, que forneceu espessuras adequadas para o estudo. Velocidades maiores resultam em filmes mais finos<sup>(133, 134)</sup>. O solvente orgânico escolhido foi o clorofórmio devido à boa solubilidade relativa apresentada neste solvente.

O tratamento térmico induz conformações termodinamicamente mais favoráveis, permitindo que as cadeias poliméricas adquiram conformação helicoidal e em alguns casos, fases colestéricas<sup>(135)</sup>. Neste estudo, para cada polímero foram preparadas oito amostras que foram submetidas às oito temperaturas diferentes de recozimento (*annealing*) separadamente, de 25 °C até 200°C. Esta faixa foi escolhida pois, em valores acima, podem ocorrer degradações indesejadas dos materiais. Para cada temperatura, a amostra foi sujeita a uma hora de aquecimento e uma hora de resfriamento. Estudos mostram que este período de tempo é suficiente para que as cadeias atinjam seu estado favorável.<sup>(83, 136)</sup> Como evidencia desse fenômeno, em geral pode-se observar deslocamentos das bandas de absorção em relação à posição espectral original nos espectros de UV-Vis e arranjos helicoidais induzidos aumentam a intensidade dos espectros de CD.

Em relação à espessura, a lei de Lambert-Beer pode ser aplicado, uma vez que a intensidade de absorção no UV-Vis e a intensidade do CD dependem diretamente da



espessura filme polimérico, pois quanto mais espesso o filme, maior será a intensidade dos sinais em ambas as técnicas. A literatura reporta que, para filmes de polifluoreno com até 1,0  $\mu\text{m}$  de espessura, a lei de Lambert-Beer pode ser mantida<sup>(83)</sup>. Além disso, orientações estruturais podem apresentar-se dominantes em determinadas espessuras.<sup>(135)</sup> Neste estudo, cinco filmes de espessuras diferentes foram preparados para cada polímero.

#### 6.2.1.1. Espectroscopia de UV-Vis e Espectroscopia de CD em filmes de LaPPS61

A Figura 48 mostra os espectros de absorção (UV-Vis) e espectros de Dicroísmo Circular (CD) de filmes de LaPPS61 após o tratamento térmico. As setas indicam o lado da escala.

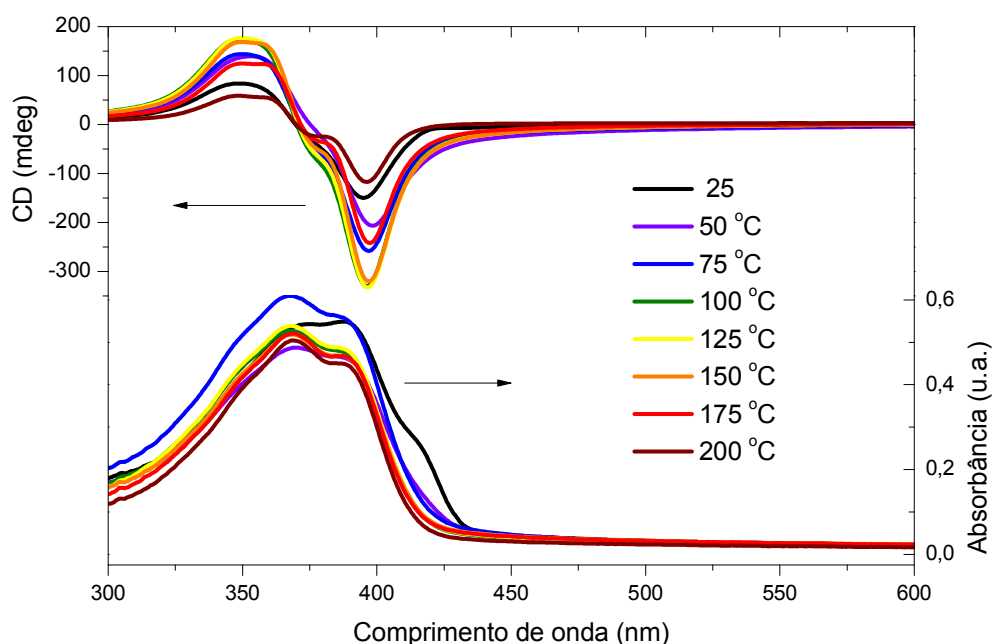


Figura 48 - Espectros de Absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular de filmes de LaPPS61 tratados termicamente. As setas indicam o lado da escala.

Na Figura 48, observa-se que nos espectros de dicroísmo circular (CD) o LaPPS61 apresenta um *efeito Cotton* negativo, que aumenta de intensidade gradativamente até 100°C, estabiliza até 150°C e depois decai drasticamente até 200°C. O pico com maior intensidade ocorre em 395 nm e gradativamente desloca-se para a região de menor comprimento de onda até 200°C. Resultados demonstram que as cadeias de polifluoreno apresentam mudanças conformacionais a partir de 90°C.<sup>(137)</sup> Tipicamente, polifluorenos com octilas ligadas ao carbono 9 possuem uma morfologia ordenada chamada de *fase*

*beta* que predomina até 90°C<sup>(138)</sup>. Esta fase é caracterizada pela alternância de monômeros de fluoreno na forma semelhante a um zig-zag (sindiotático), planarizando a cadeia e diminuindo a energia de transição  $S_0-S_1$ , deslocando o espectro para o vermelho<sup>(139)</sup>. A fase *beta* pode ser observada no espectro de absorção a 25°C onde aparece um ombro em 425 nm, e que gradativamente desaparece com o aumento de temperatura de tratamento térmico. Além disso, o espectro como um todo desloca-se para o azul, caracterizando a quebra na planaridade da fase *beta*.

Outro ponto importante é a concordância entre o comportamento dos espectros de dicroísmo circular e a transição vítrea observada por DSC. Os melhores resultados de CD foram encontrados entre 100 e 150°C ( $T_g$  do LaPPS61 em 125°C) com picos de máxima intensidade de -330 mdeg em 395 nm.

Portanto, acredita-se que ao depositar o polímero no substrato, a fase *beta* é predominante e desaparece gradativamente fornecendo estruturas não-planares, provavelmente helicoidais. Após 150°C, ocorre a diminuição da intensidade de CD pois as estruturas helicoidais dão preferência à estruturas randômicas.

A Figura 49 apresenta os espectros de absorção UV-Vis e CD para diferentes espessuras de filmes do LaPPS61, tratados termicamente à 125°C. A escolha desta temperatura deve-se ao fato que o polímero apresentou maior intensidade de CD, como observado na Figura anterior. As espessuras foram determinadas por Microscopia Eletrônica de Varredura da secção transversal do filme. Conforme o esperado, quanto maior a espessura dos filmes, maior a densidade óptica nos espectros de absorção e de dicroísmo circular, alcançando -784 mdeg na região de 395 nm para o filme com espessura de 0,410  $\mu\text{m}$ . Nota-se também que a variação de espessura não acarretou em deslocamento espectral em nenhuma das técnicas. Portanto, conclui-se que as transições eletrônicas do material independem da espessura, não havendo qualquer influência dada pelo aumento de cromóforos sob o substrato.

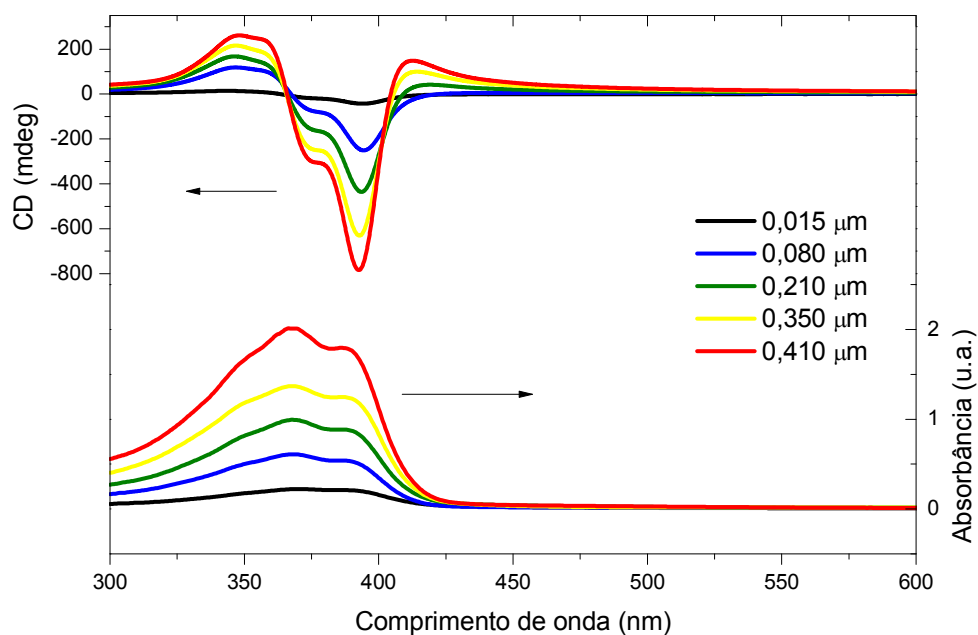
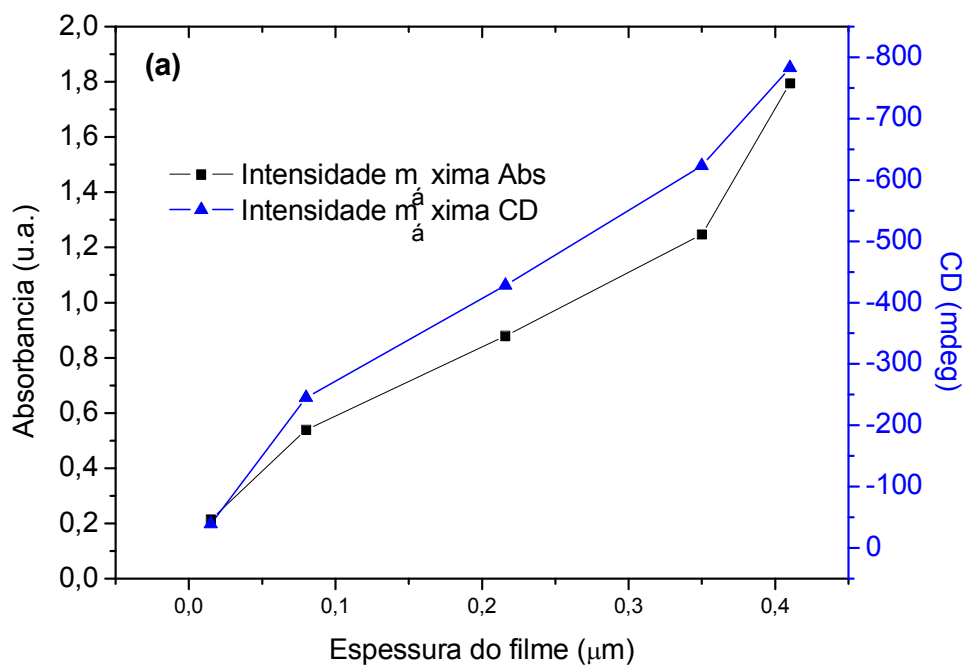


Figura 49 - Espectros de Absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular de filmes de LaPPS61 com diferentes espessuras. As setas indicam o lado da escala.

Com base na Figura 49, as maiores intensidades nos espectros de UV-Vis e CD de cada espessura foram coletadas e dispostas no gráfico apresentado na Figura 50a.



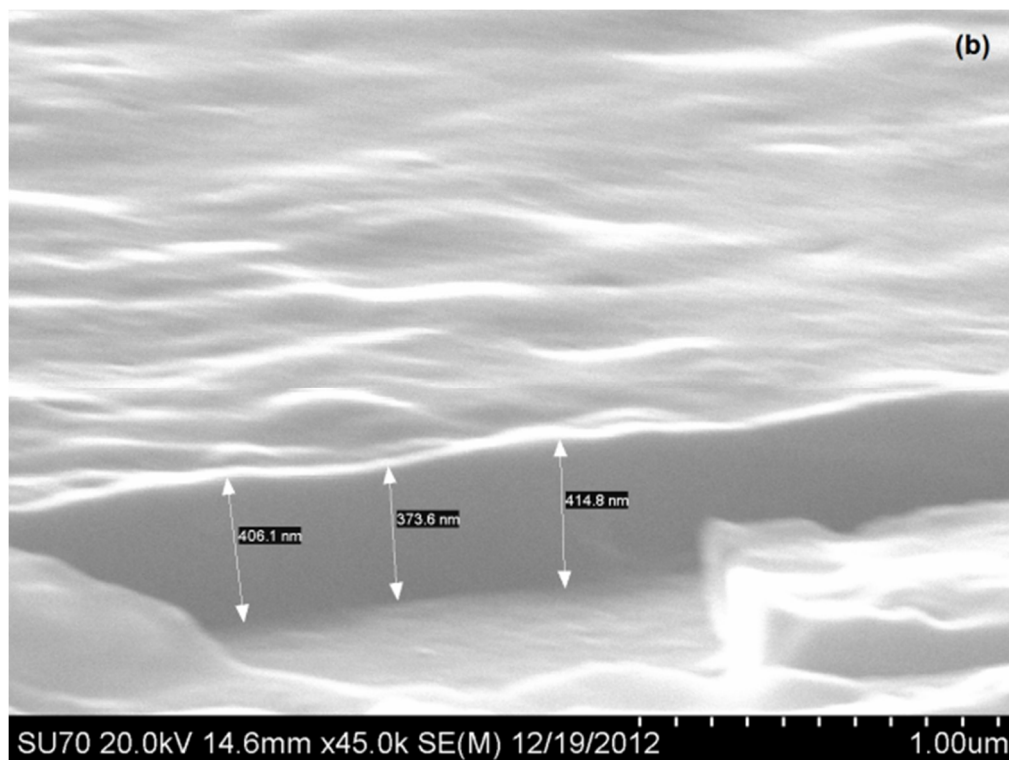


Figura 50 - (a) Gráfico de espessura dos filmes versus as máximas intensidades de UV-VIS e dicroísmo circular. (b) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do filme formado pela deposição da solução 40 mg/mL do LaPPS61.

Em ambas as técnicas, as intensidades variam perto da linearidade em relação à espessura. Como não foi observado um declínio significativo da curva devido ao efeito de saturação (seguindo a lei de Lambert-Beer), pode-se dizer que o material é promissor para a preparação de filmes mais espessos a ponto de fornecerem películas autossustentáveis sem haver perda na densidade óptica. A Figura 50b, mostra a imagem obtida por Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) da secção transversal do filme de LaPPS61 preparado usando solução de 40mg/mL. A média aritmética de espessuras em diversos pontos do filme foi de 0,410  $\mu\text{m}$ . Nota-se que o filme apresenta-se homogêneo na secção transversal e com ondulações ao longo da superfície, com isso nenhuma fase ou ordenação em escala micrométrica foi observada.

#### 6.2.1.2 Espectroscopia de UV-Vis e Espectroscopia de CD em filmes de LaPPS62

A Figura 51 apresenta os espectros de absorção (UV-Vis) e espectros de Dicroísmo Circular (CD) de filmes de LaPPS62 após o tratamento térmico. As setas indicam o lado da escala.

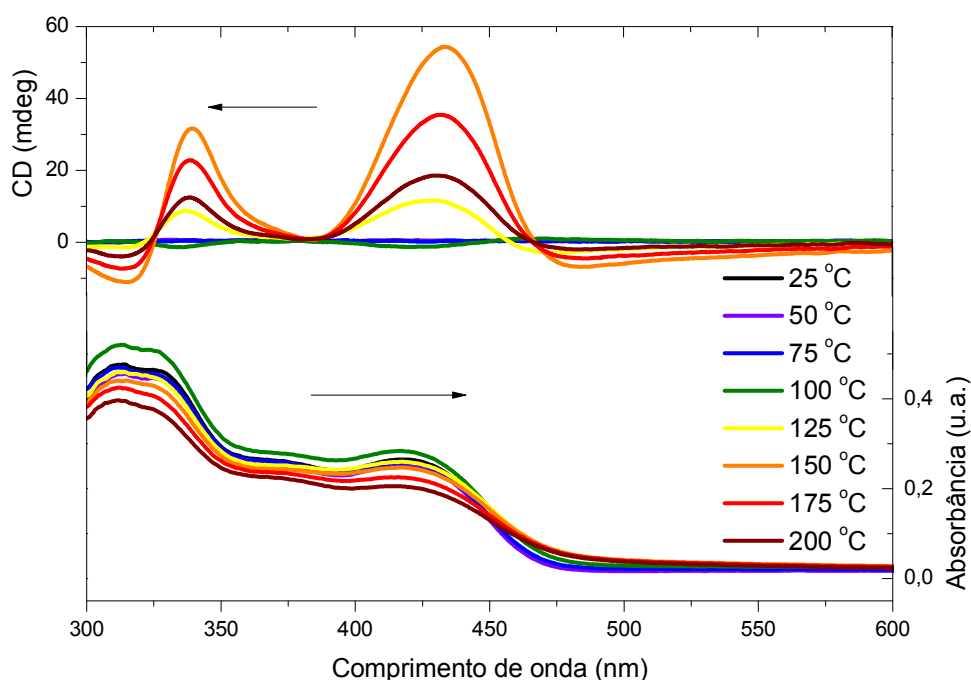


Figura 51 - Espectros de Absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular de filmes de LaPPS62 tratados termicamente. As setas indicam o lado da escala.

Na Figura 51, os espectros de absorção UV-Vis do LaPPS62 apresentaram perfil "tipo camelo" com duas bandas de absorção, tipicamente encontrado em copolímeros do tipo doador-aceitador. Neste caso, a unidade doadora é atribuída ao fluoreno rico em elétrons- $\pi$  e a unidade aceitadora é dada pela quinoxalina. A primeira banda em 325 nm é caracterizada pela transição  $\pi$ - $\pi^*$  e a segunda banda à transição de transferência de carga intramolecular (ICT, *Intramolecular Charge Transfer*) em 425 nm.

Nota-se que a medida que a temperatura de recozimento (*annealing*) aumenta, o espectro de UV-Vis alarga-se levemente na região em 475 nm e ao mesmo passo que espectro como um todo aumenta de intensidade até a temperatura de 100 °C. Depois, a intensidade declina gradativamente até a temperatura de 200 °C. Estas duas observações evidenciam a formação de cromóforos menos energéticos através da mudança estrutural induzida pelo tratamento térmico.

Em relação aos espectros de dicroísmo circular, assim como visto anteriormente no homopolímero LaPPS61, os espectros de CD intensificam-se com o aumento da temperatura do tratamento, entretanto nota-se que para amostras tratadas em 100 °C o efeito *Cotton* é negativo, sendo somente em 125 °C, o sentido do espectro torna-se positivo. A partir de 125 °C há um aumento drástico de intensidade até 150 °C, decaindo em temperaturas superiores. Assim como observado no polímero LaPPS61, o espectro

intensifica-se devido ao aumento de estruturas, possivelmente helicoidais e em temperaturas mais altas, estas estruturas dão preferência às estruturas randômicas, sem efeito quiro-óptico.

Outro ponto importante é que as temperaturas de tratamento térmico que apresentaram maior intensidade de CD estão abaixo da transição vítrea de 166°C determinada por DSC. Sabe-se que a transição vítrea está relacionada com a mobilidade segmental da cadeia portanto, o aumento da intensidade de CD pode estar relacionado à fatores secundários, como por exemplo, a mobilidade das unidades fenila da 2,3-bisfenilquinoxalina, ou ainda, pode estar relacionada ao afastamento entre as unidades fluoreno permitindo que a rotação entre as unidades seja facilitada pela diminuição do impedimento estérico dada pelas cadeias laterais. O esquema apresentado na Figura 52, exemplifica essa hipótese.

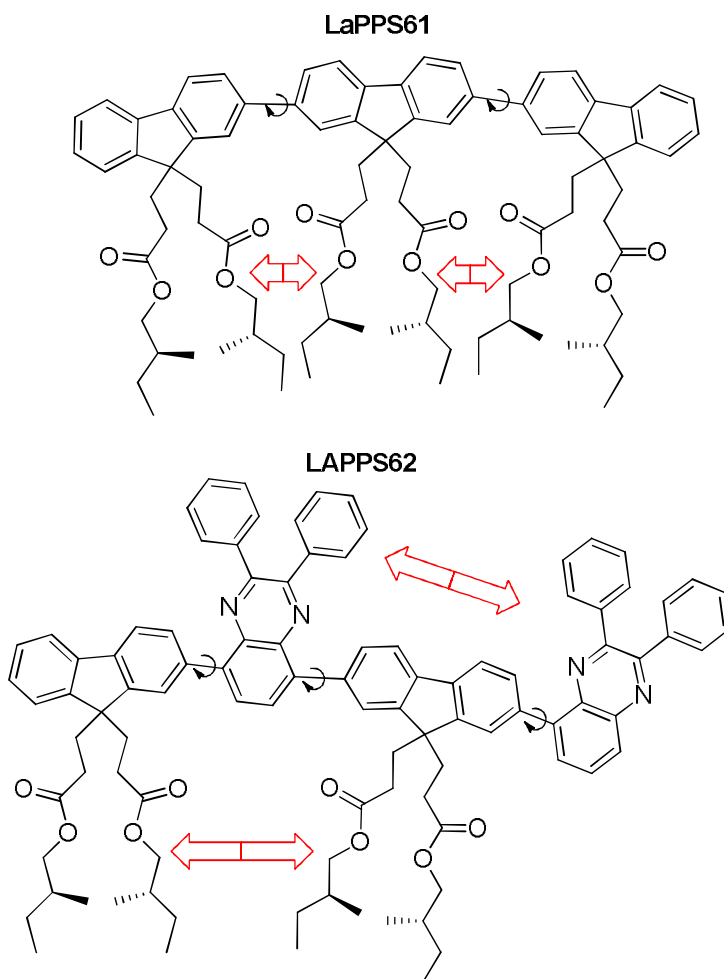


Figura 52 – Estruturas químicas dos polímeros LaPPS61 e LaPPS62. As setas vermelhas indicam a proximidade das estruturas que podem acarretar em impedimentos estéricos indesejáveis.

A Figura 53 mostra espectros de absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular em diferentes espessuras de filmes do LaPPS62 tratados na temperatura de 150°C.

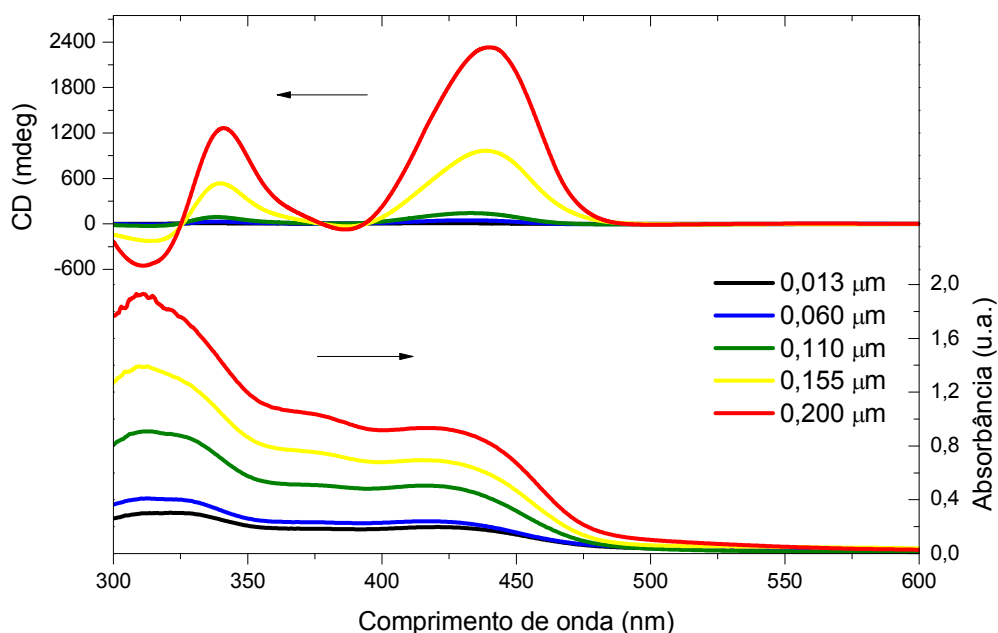


Figura 53 - Espectros de Absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular de filmes de LaPPS62 com diferentes espessuras. As setas indicam o lado da escala.

Em relação aos espectros de absorção UV-Vis, observa-se que o perfil espectral não se altera e a intensidade varia linearmente com o aumento da espessura. Tal aspecto não é observado nos espectros de CD nas quais a intensidade aumenta vertiginosamente, atingindo +2330 mdeg na região de 450 nm à 0,200  $\mu\text{m}$  de espessura. Neste ponto vale ressaltar que o limite de detecção do equipamento JASCO J-715 é de 2000 mdeg e, portanto, o espectro foi submetido ao método de extrapolação cúbica para determinar o valor de máxima intensidade. O comportamento do LaPPS62 frente à variação de espessura indica que, além de estruturas helicoidais presentes, provavelmente fatores secundários podem estar induzindo a alta intensidade, como por exemplo, a formação de fases com alta ordenação local.

Com base na Figura 53, as maiores intensidades nos espectros de UV-Vis e CD de cada espessura foram coletadas e dispostas no gráfico apresentado na Figura 54a.

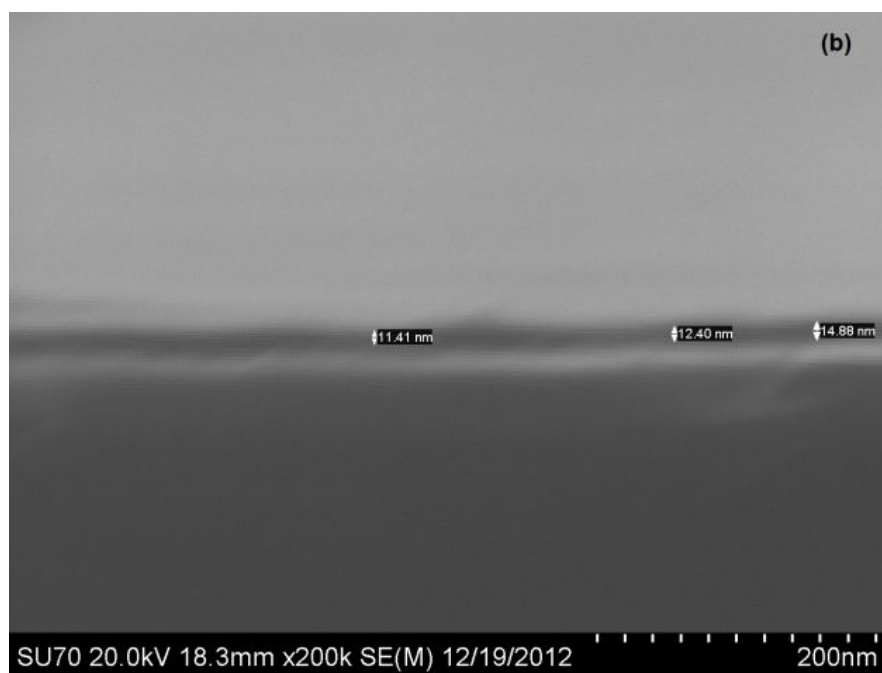
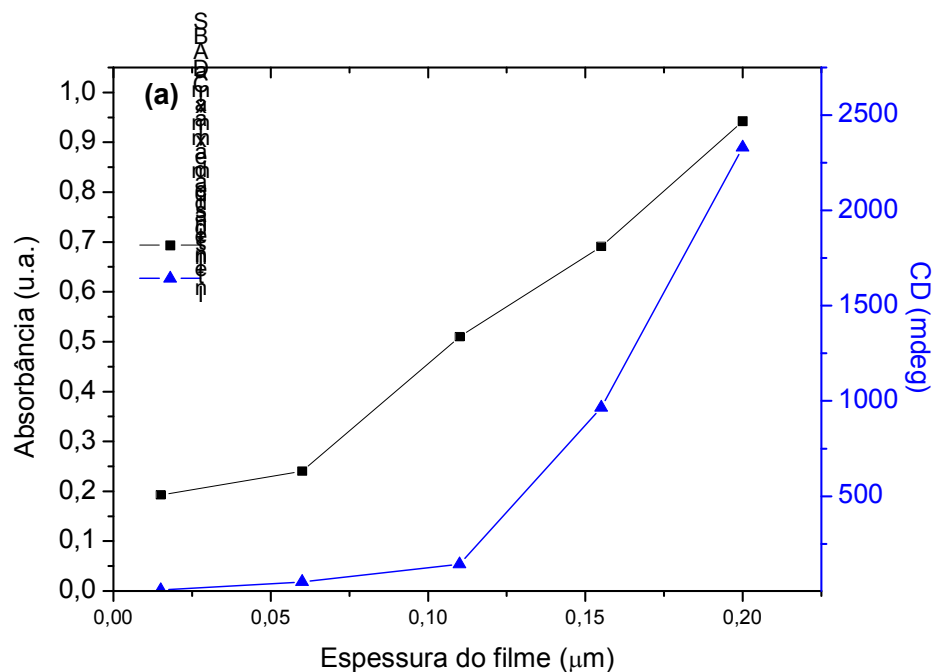


Figura 54 - (a) Gráfico de espessura dos filmes versus as máximas intensidades de UV-VIS e dicroísmo circular. (b) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do filme formado pela deposição da solução 5 mg/mL do LaPPS62.

Nota-se que a lei de Lambert-Beer não se aplica a este material pois não há linearidade entre as intensidades e espessura. No entanto, quando um composto desvia-se da Lei de Lambert-Beer, em geral diminui-se a intensidade com o aumento de cromóforos. No caso do LaPPS62, o comportamento observado foi o oposto, reforçando a hipótese de que fatores secundários podem estar intensificando o espectro de CD.



Outro aspecto relevante, é que ao se comparar as intensidades de CD do LaPPS61 com o LaPPS62, o segundo material obteve intensidade de CD 3 vezes maior (+2330 mdeg) com a metade da espessura (0,200  $\mu\text{m}$ ).

A medida da espessura foi determinada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Figura 54b mostra a imagem da secção transversal do filme, o qual foi preparado utilizando a solução de 5 mg/mL. Neste caso, a espessura pôde ser determinada pela média aritmética de diferentes regiões e o valor encontrado foi de 0,013  $\mu\text{m}$ . Entretanto, devido à baixa resolução da imagem não foi possível identificar qualquer tipo de estrutural ordenada na escala micrométrica.

### 6.2.1.3. Espectroscopia de UV-Vis e Espectroscopia de CD em filmes de LaPPS63

A Figura 55 apresenta os espectros de absorção (UV-Vis) e espectros de Dicroísmo Circular (CD) de filmes de LaPPS63 após o tratamento térmico. As setas indicam o lado da escala.

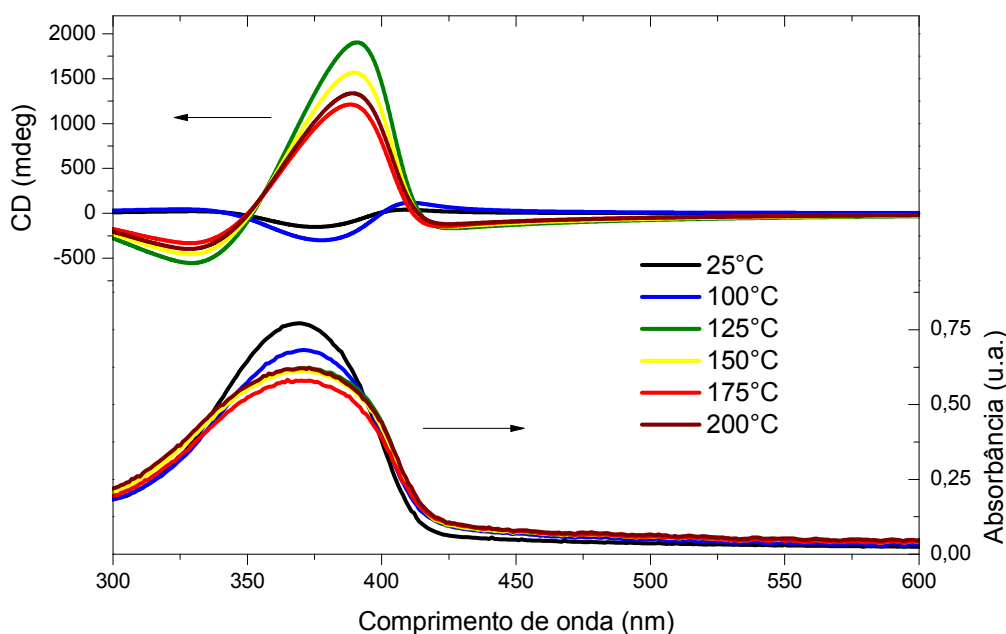


Figura 55 - Espectros de Absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular de filmes de LaPPS63 tratados termicamente. As setas indicam o lado da escala.

Avaliando o efeito da temperatura de *annealing*, foram omitidos os espectros dos filmes tratados termicamente a 50 e 75°C por apresentarem intensidade muito baixa de

dicroísmo. Nos espectros de UV-Vis observa-se a diminuição da densidade óptica na região de 375 nm e o perfil espectral torna-se alargado, aumentando levemente as densidades ópticas das regiões acima de 415 nm e abaixo de 350 nm. Este comportamento pode ser explicado pela indução da cadeia a formar estruturas mais torcidas e consequentemente, mais energéticas (no caso da região em 330 nm). Contudo, efeitos de agregação das cadeias podem ser verificadas pela presença de bandas menos energéticas, no caso da região acima de 400 nm.

Nos espectros de CD nota-se que, inicialmente à 25°C até 100°C o LaPPS63 apresentou efeito *Cotton* negativo, porém acima de 125°C o efeito passou a ser positivo e com intensidade consideravelmente alta, alcançando +1900 mdeg na região de 395 nm. Em temperaturas acima de 150°C houve decréscimo de intensidade devido às estruturas randômicas tornarem-se predominantes no filme. Um ponto relevante que deve ser considerado é que a região de máxima densidade óptica no UV-Vis (375 nm) não é a mesma região de máxima intensidade de CD (395 nm), portanto os cromóforos responsáveis pela alta absorção, não correspondem da mesma maneira do dicroísmo circular. A Figura 56 mostra espectros de absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular em diferentes espessuras de filmes do LaPPS63 tratados à temperatura de 150°C.

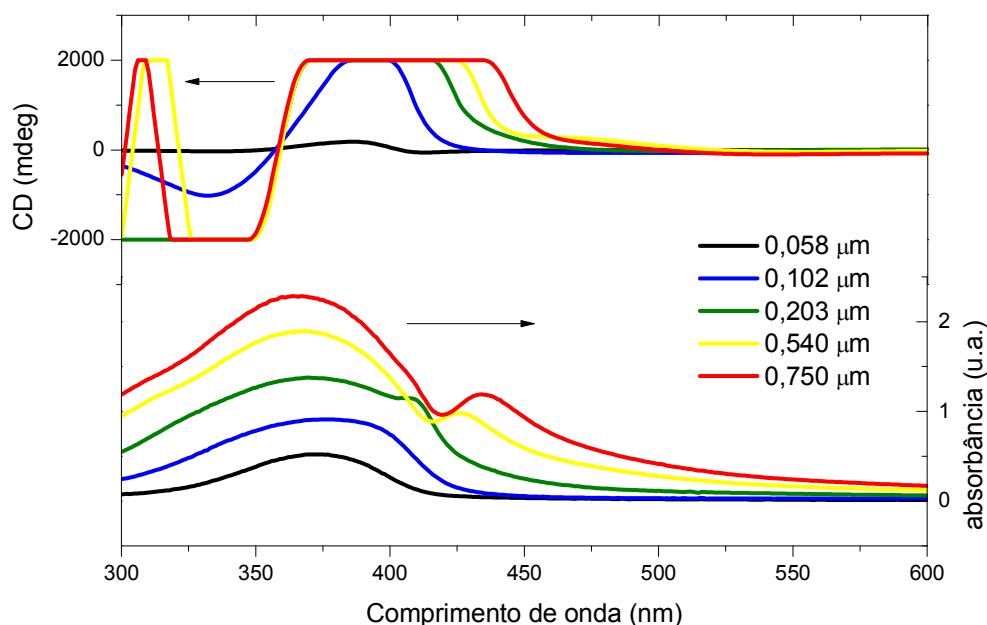


Figura 56 - Espectros de Absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular de filmes de LaPPS63 com diferentes espessuras. As setas indicam o lado da escala.

Em relação à variação de espessura, os espectros de UV-Vis apresentam claramente mudanças no perfil espectral. Na espessura a 0,058  $\mu\text{m}$  há somente uma banda de absorção centrada em 375 nm. À medida que a espessura aumenta, constata-se que há um surgimento de uma banda em 400 nm que desloca-se gradativamente até formar um pico centrado em 440 nm apresentado pela espessura de 0,750  $\mu\text{m}$ . Pode-se atribuir esta banda secundária à formação consideravelmente grande de estados agregados das cadeias poliméricas.

Com relação ao dicroísmo circular, nota-se que, a intensidade aumenta abruptamente atingindo limite do equipamento na espessura de 0,102  $\mu\text{m}$  na região de 400 nm.

Através das duas técnicas espectroscópicas, pode-se propor a hipótese de que além da cadeia polimérica, *per se*, estruturas altamente agregadas são responsáveis pelo alto dicroísmo circular. Segundo Yang e colaboradores<sup>(140)</sup>, polímeros helicoidais podem formar superestruturas helicoidais pelo arranjo das cadeias através de um mecanismo chamado auto-montagem, ilustrado na Figura 57. Inicialmente, cadeias poliméricas planas podem ser induzidas (por exemplo, tratamento térmico) à adquirir estrutura torcida (*twisted*) e através da auto-montagem, ocorre a formação de uma hélice superestrutural sustentada pela agregação do tipo empilhamento- $\pi$ . Mecanismo semelhante ocorre naturalmente em polímeros biológicos como colágenos, quitinas e celulose<sup>(141)</sup>. Portanto, estas super hélices podem ser responsáveis pelo alto dicroísmo circular observado no LaPPS63.

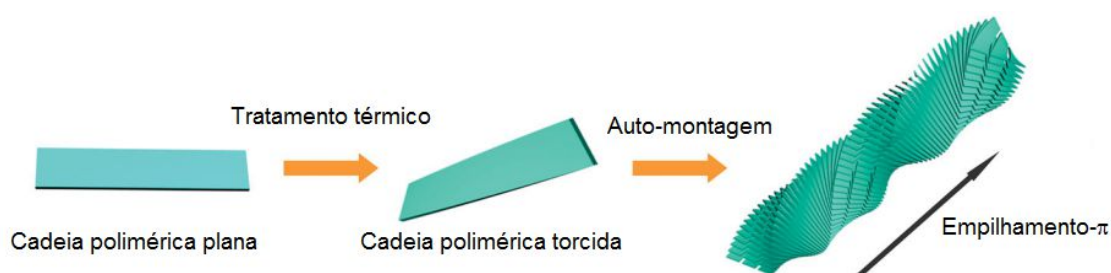


Figura 57 – Mecanismo de formação de super estruturas agregadas. (Adaptado da referência(140)).

Um fator que pode reforçar essa ideia é o alto grau de liberdade do grupamento fenila responsável pela baixa temperatura de transição vítrea observada e também a diminuição do impedimento estérico entre as cadeias laterais do fluoreno. Além disso, o pequeno volume atribuído à unidade fenila, pode estar favorecendo o empilhamento- $\pi$  intercadeias, necessário para a auto-montagem. A Figura 58 esquematiza estes efeitos na estrutura química.

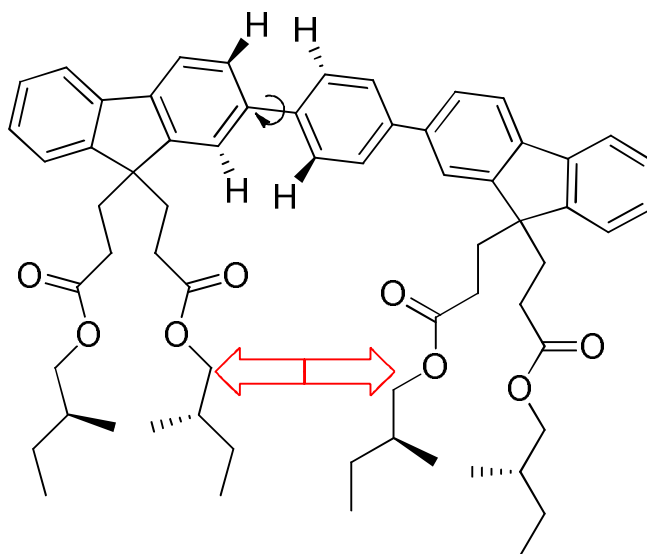
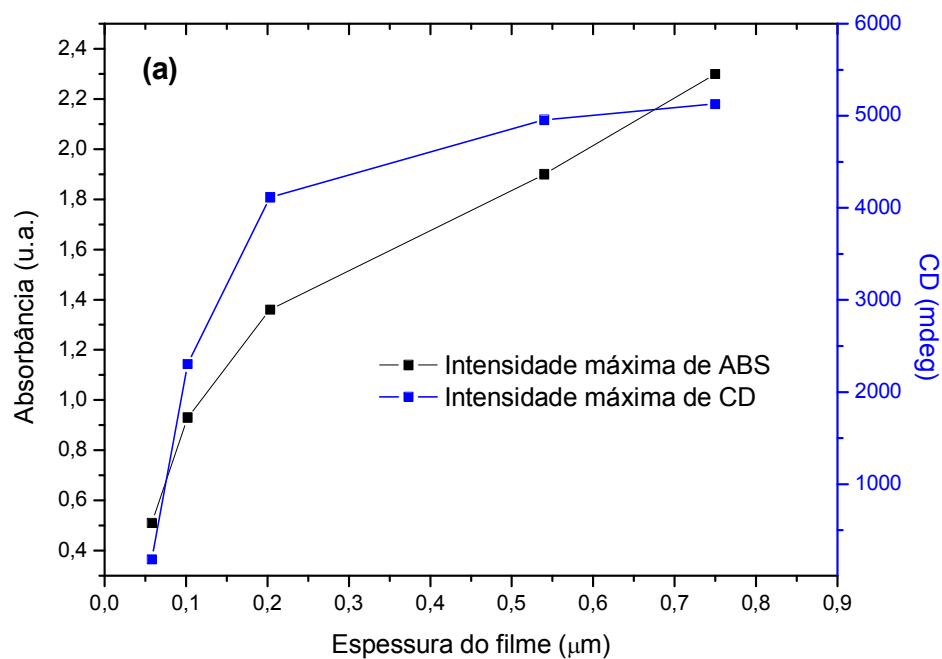


Figura 58 – Estrutura química do polímero LaPPS63. As setas vermelhas indicam a proximidade das estruturas que podem acarretar em impedimentos estéricos indesejáveis.

Com base na Figura 56, as maiores intensidades nos espectros de UV-Vis e CD de cada espessura foram coletadas e dispostas no gráfico apresentado na Figura 59a. As intensidades que atingiram o limite de detecção do equipamento, foram estimadas pela extrapolação cubica.



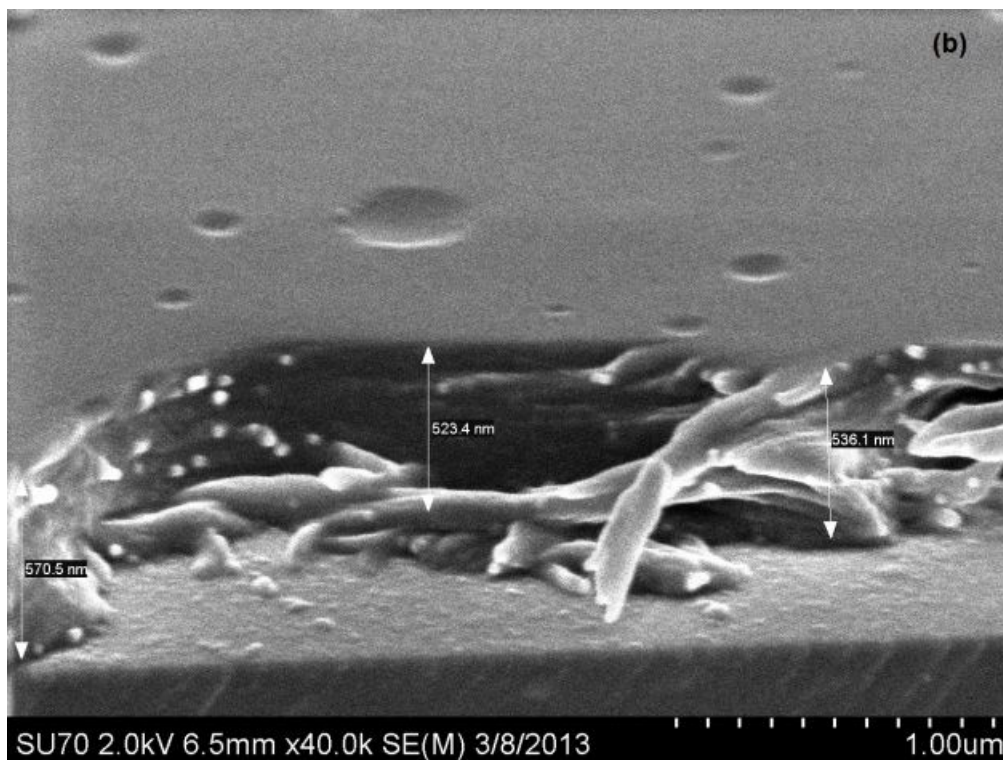


Figura 59 - (a) Gráfico de espessura dos filmes versus as máximas intensidades de UV-VIS e dicroísmo circular máximo. (b) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do filme formado pela deposição da solução 30 mg/mL do LaPPS63.

Pode-se notar que o comportamento das intensidades em ambas as técnicas mantém-se lineares até a espessura de 0,2  $\mu\text{m}$ , desviando-se da lei de Lambert-Beer em espessuras maiores. A Figura 59b mostra a imagem de MEV do filme de LaPP63 preparado com uma solução 30 mg/mL. Nota-se claramente que há a presença de organização do polímero em forma de filamentos, os quais corroboram a hipótese de superestruturas terem sido formadas pelo mecanismo de auto-montagem. Contudo, apesar da alta eficiência em gerar alta intensidade de dicroísmo circular, as super estruturas acarretam em um fenômeno chamado pseudo-dicroísmo, porque não está associado diretamente com a organização a nível molecular, mas sim com a anisotropia gerada pela organização macro envolvendo diversas cadeias poliméricas<sup>(142)</sup>.

#### 6.2.1.4. Espectroscopia de UV-Vis e Espectroscopia de CD em filmes de LaPPS64

A Figura 60 apresenta os espectros de absorção (UV-Vis) e espectros de Dicroísmo Circular (CD) de filmes de LaPPS64 após o tratamento térmico. Os espectros das amostras tratadas a 50 e 75°C não foram colocados na Figura pois não apresentaram dicroísmo. As setas indicam o lado da escala.

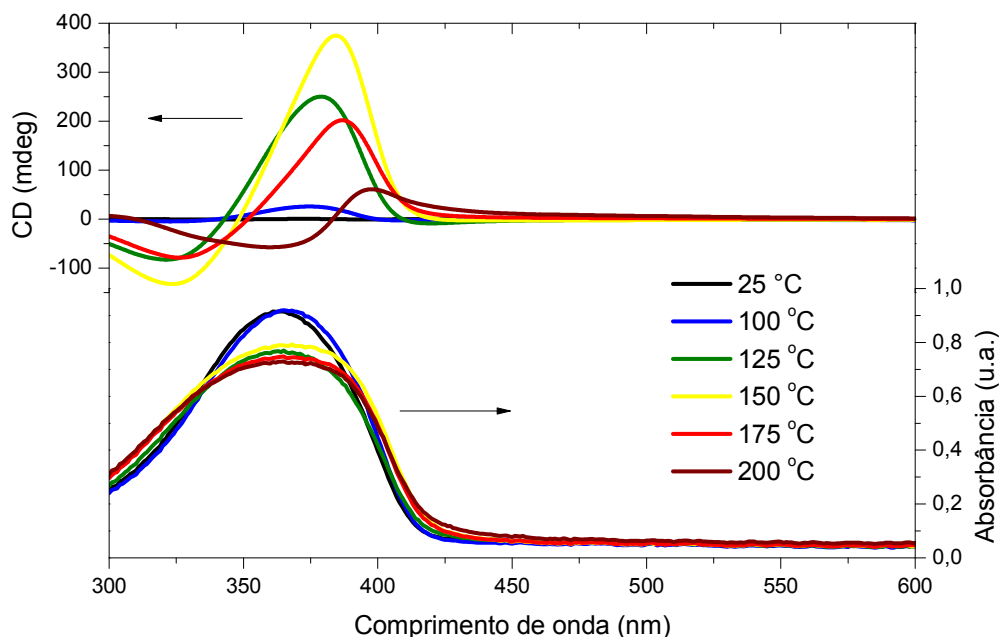


Figura 60 - Espectros de Absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular de filmes de LaPPS64 tratados termicamente. As setas indicam o lado da escala.

Na técnica de espectroscopia UV-Vis, nota-se que à medida que a temperatura de *annealing* aumenta, a banda alarga-se com uma diminuição de intensidade na região de 365 nm. De modo similar ao LaPPS63, pode-se justificar ambos os comportamentos pelo surgimento de novas conformações com o tratamento térmico, sendo estruturas com menor energia (420 nm) e maior energia (abaixo de 330 nm).

Com relação ao dicroísmo circular, o LaPPS64 apresenta um efeito *Cotton* positivo com intensidade relativamente baixa até a temperatura de 100 °C, entretanto, em temperaturas mais altas torna-se acentuada. Na temperatura de 150°C, a maior intensidade foi observada para esse polímero, alcançando +385 mdeg na região de 375 nm. Em temperaturas superiores, a intensidade decresce como observado nos polímeros anteriores, devido à dominância de estruturas randômicas no filme. Um fato inédito é que o pico de maior intensidade se desloca continuamente com o aumento da temperatura. Provavelmente o polímero amorfo adquire estrutura helicoidal até 150°C, mas em temperaturas mais altas, ocorre a planarização das hélices formadas, diminuindo o dicroísmo e deslocando-se para regiões de baixa energia.

A Figura 61 mostra espectros de absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular em diferentes espessuras de filmes do LaPPS64 tratados a temperatura de 150°C. As setas indicam o lado da escala.

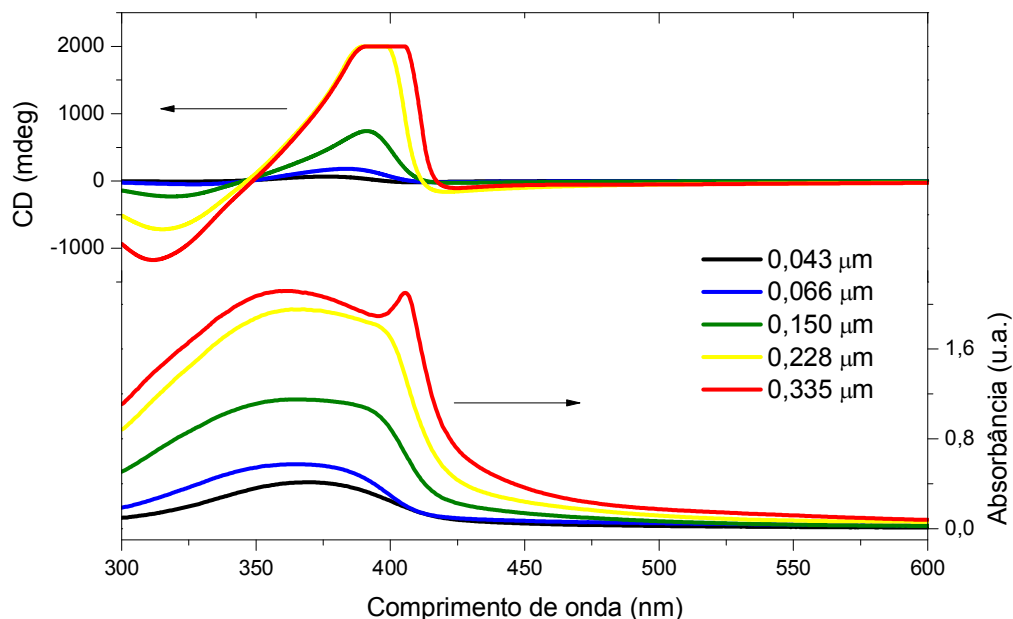


Figura 61 - Espectros de Absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular de filmes de LaPPS64 com diferentes espessuras. As setas indicam o lado da escala.

Na Figura 61 os espectros de UV-Vis apresentam um aumento de densidade óptica com o aumento da espessura. No entanto, assim como verificado no LaPPS63, há o surgimento de uma nova banda em 400 nm que se desloca gradativamente até 410 nm quando torna-se um pico bem definido na espessura de 0,335  $\mu\text{m}$ . Este comportamento também pode estar relacionado à formação consideravelmente grande de estados agregados das cadeias poliméricas.

Em relação ao dicroísmo circular observa-se que há um aumento súbito de intensidade com o aumento de temperatura, atingindo o limite do equipamento na amostra cuja espessura é de 0,228  $\mu\text{m}$ . Analisando as duas técnicas em conjunto, acredita-se que similarmente ao LaPPS63, no LaPPS64 também há a formação de super estruturas helicoidais responsáveis pelo alto dicroísmo circular.

Com base na Figura 61, as maiores intensidades nos espectros de UV-Vis e CD de cada espessura foram coletadas e dispostas no gráfico apresentado na Figura 62a. As intensidades que atingiram o limite de detecção do equipamento, foram estimados pela extrapolação cúbica. Observa-se que ambas as técnicas variam de modo semelhante, mantendo-se uma certa linearidade até a espessura de 0,228  $\mu\text{m}$ .

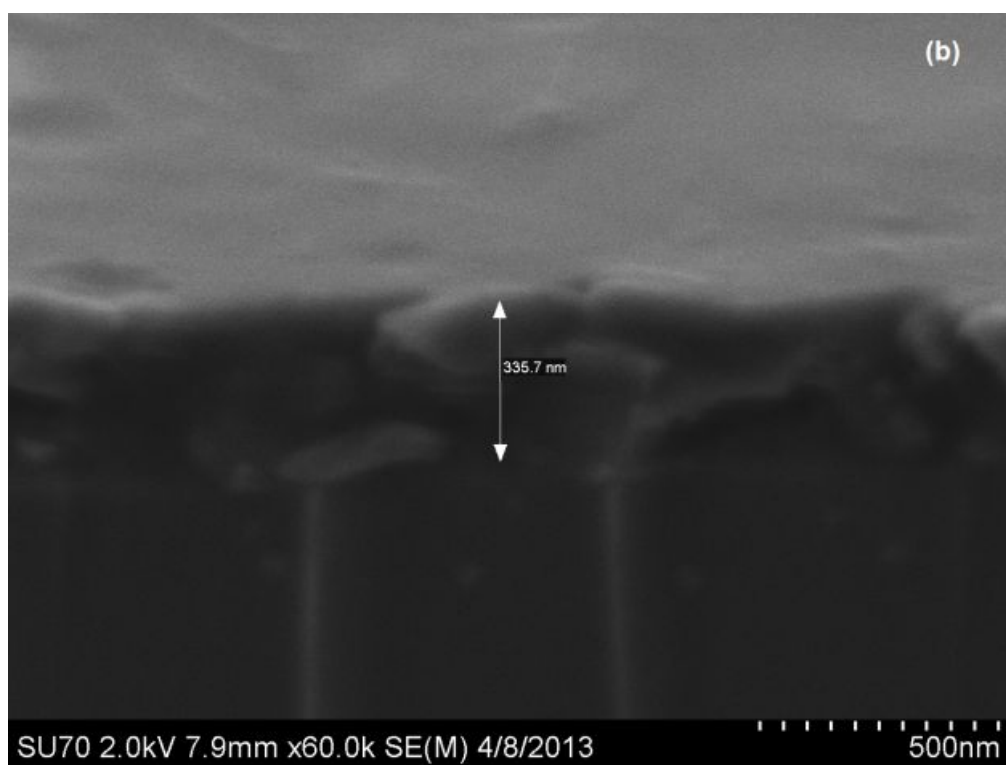
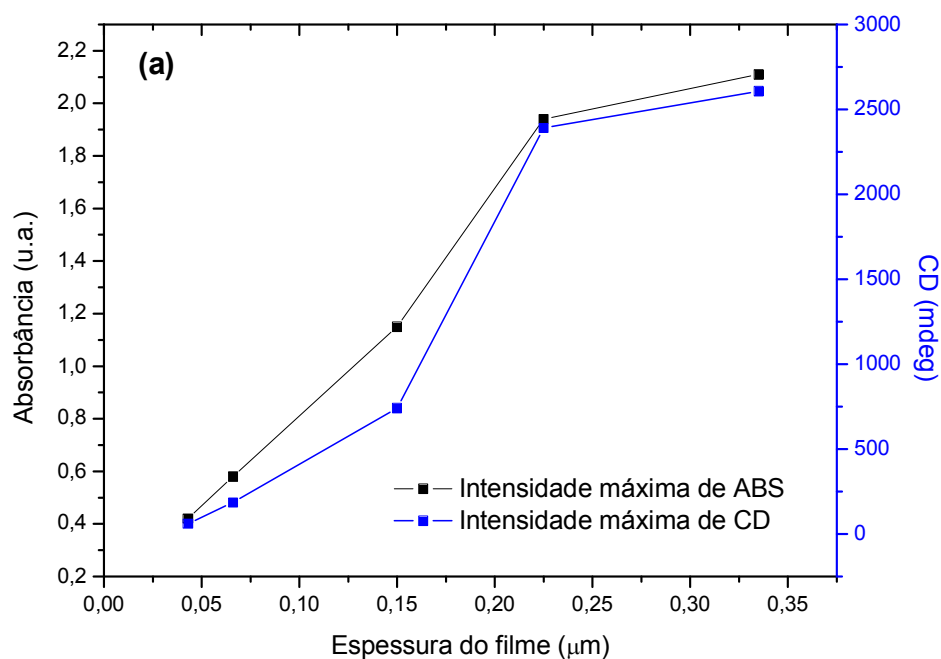


Figura 62 - (a) Gráfico de espessura dos filmes versus as máximas intensidades de UV-VIS e dicroísmo circular. (b) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do filme formado pela deposição da solução 40 mg/mL do LaPPS64.

A Figura 62b mostra a imagem de MEV do filme preparado usando solução 40 mg/mL de LaPPS64 e a espessura média do filme foi de 0,335  $\mu\text{m}$ . Observa-se a existência



de uma ordenação mas não é possível detectar a formação de filamentos como no caso do LaPPS63, e também não apresenta homogeneidade total como a observada no LaPPS61.

Era de se esperar que no LaPPS64 não houvesse filamentos tão bem definidos como no LaPPS63, pois a eficiência dicróica não é superior. Entretanto, a análise da estrutura química de ambos os polímeros, mostra que as unidades fenila alternadas na cadeia polimérica (uma unidade no LaPPS63 e duas unidades no LaPPS64 por mero). de certa forma, influenciam na formação de estruturas helicoidais, mas o excesso de graus de liberdade podem induzir também às estruturas amorfas, o que diminui eficiência na espectroscopia de dicroísmo circular. A Figura 63 demonstra estruturalmente os possíveis graus de liberdade do LaPPS64.

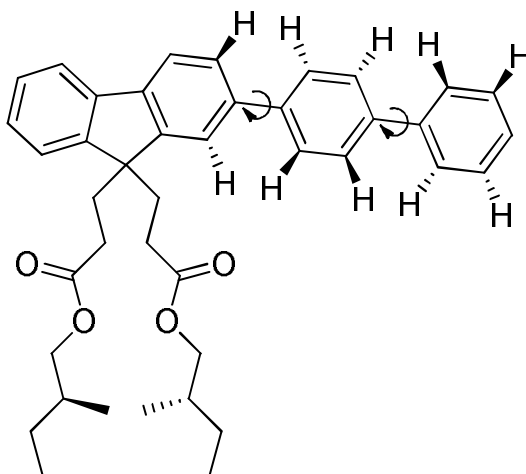


Figura 63 – Possibilidades rotacionais do copolímero LaPPS64.

#### 6.2.1.5. Espectroscopia de UV-Vis e Espectroscopia de CD em filmes de LaPPS65

A Figura 64 apresenta os espectros de absorção (UV-Vis) e espectros de Dicroísmo Circular (CD) de filmes de LaPPS65 após o tratamento térmico, sendo que os espectros das amostras tratadas a 50 e 75°C não foram colocados na Figura pois não apresentaram dicroísmo. As setas indicam o lado da escala.

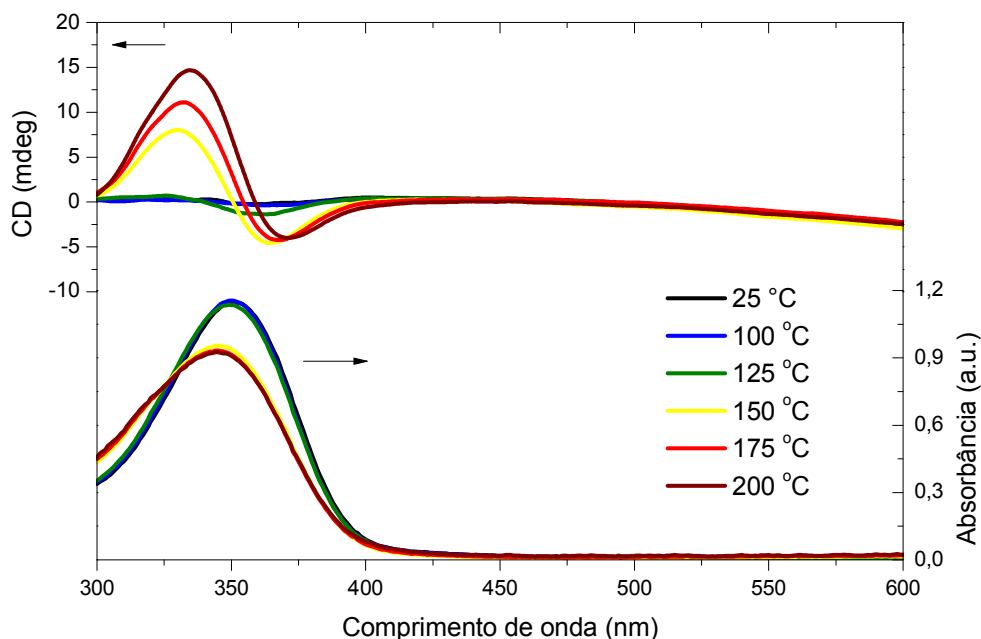


Figura 64 - Espectros de Absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular de filmes de LaPPS65 tratados termicamente. As setas indicam o lado da escala.

Observa-se que, nos espectros de dicroísmo circular, o LaPPS65 apresenta um efeito *Cotton* negativo com baixa intensidade em qualquer temperatura de *annealing*, atingindo o máximo de +15 mdeg na região de 335 nm. Neste polímero, diferentemente dos outros materiais, o tratamento térmico que forneceu melhor resposta de dicroísmo foi aquele feito em 200°C.

Em relação aos espectros de UV-Vis, nota-se que a banda de absorção centrada em 350 nm diminui de intensidade e a região abaixo de 325 nm aumenta de intensidade em temperaturas superiores 150°C. Como esta região de 325 nm é mais energética, pode-se afirmar que o polímero tende a estabelecer conformações mais contorcidas, mas não necessariamente em hélices pois as intensidades de dicroísmo observadas foram baixas.

A Figura 65 mostra espectros de absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular em diferentes espessuras de filmes do LaPPS65 tratados a temperatura de 200°C. As setas indicam o lado da escala.

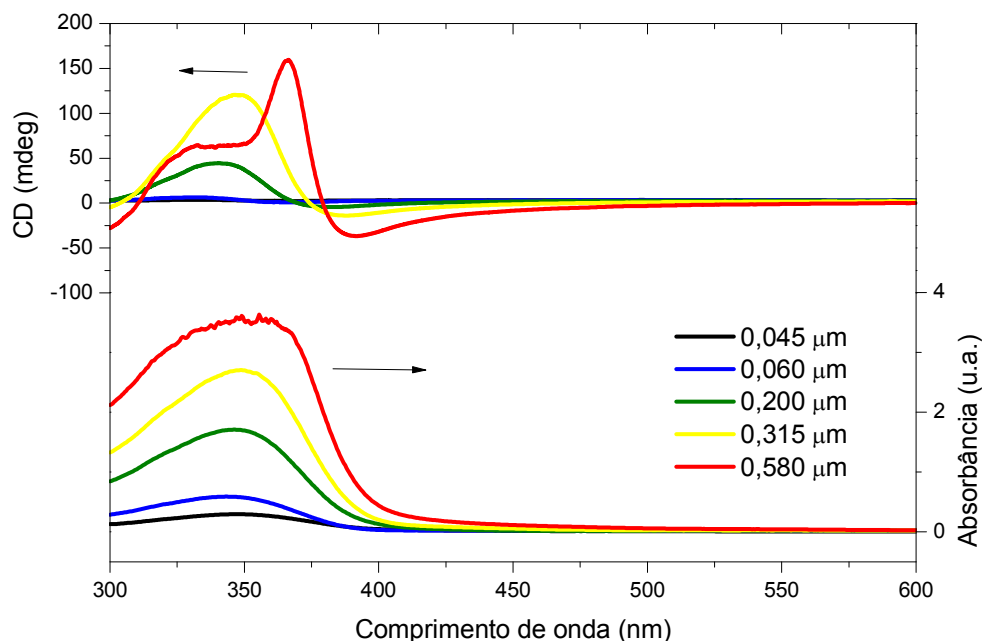


Figura 65 - Espectros de Absorção UV-Vis e Dicroísmo Circular de filmes de LaPPS65 com diferentes espessuras. As setas indicam o lado da escala.

Observa-se que nos espectros de UV-Vis, as intensidades aumentam linearmente com o aumento da espessura sem deslocamento de bandas e, além disso, este polímero apresentou a maior absorvidade molar dentre os polímeros estudados, atingindo o limite do equipamento de espectroscopia UV-Vis. Este fato não é anômalo, uma vez que a unidade naftaleno, por si só, possui alta absorvidade molar<sup>(68, 143)</sup>.

Em relação aos espectros de Dicroísmo Circular, nota-se um aumento gradativo da banda em 350 nm com o aumento da espessura. Entretanto, no filme de 0,580  $\mu\text{m}$ , ocorre uma mudança no perfil espectral com o surgimento de uma banda dominante em 370 nm atingindo +150 mdeg. A estranheza deste comportamento torna difícil a atribuição de alguma orientação estrutural, mas de modo geral, pode-se dizer que a presença de fase helicoidal é minoritária pois a intensidade máxima atingida é pequena em relação aos outros polímeros.

Com base na Figura 65, as maiores intensidades nos espectros de UV-Vis e CD de cada espessura foram coletadas e dispostas no gráfico apresentado na Figura 66a.

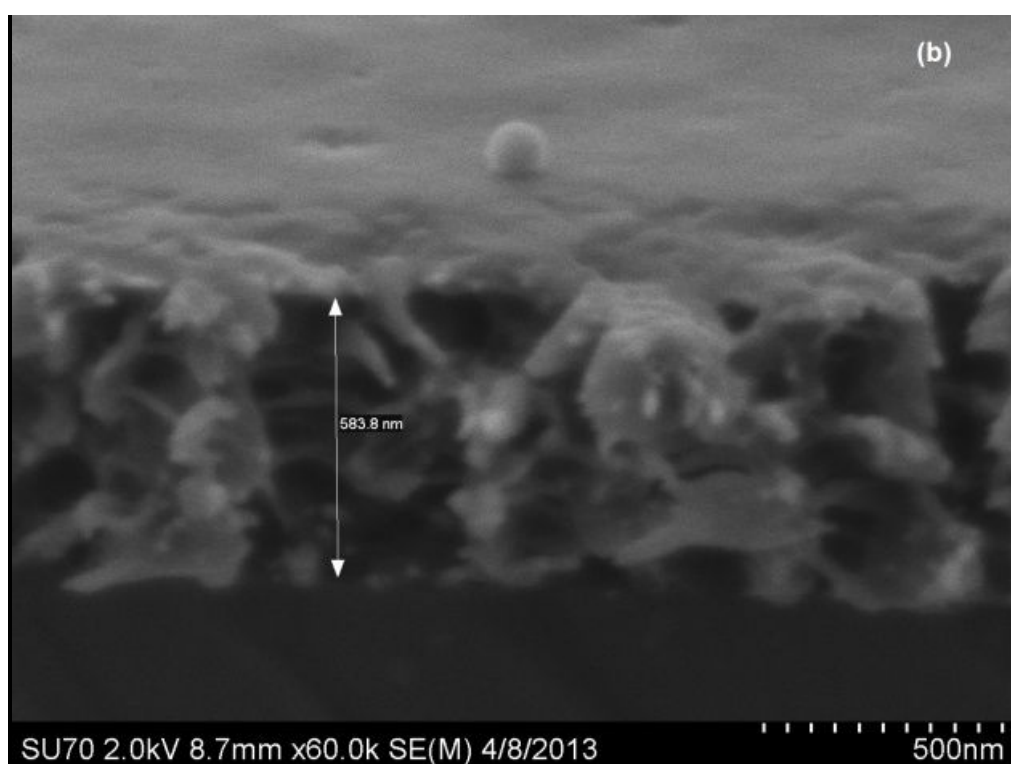
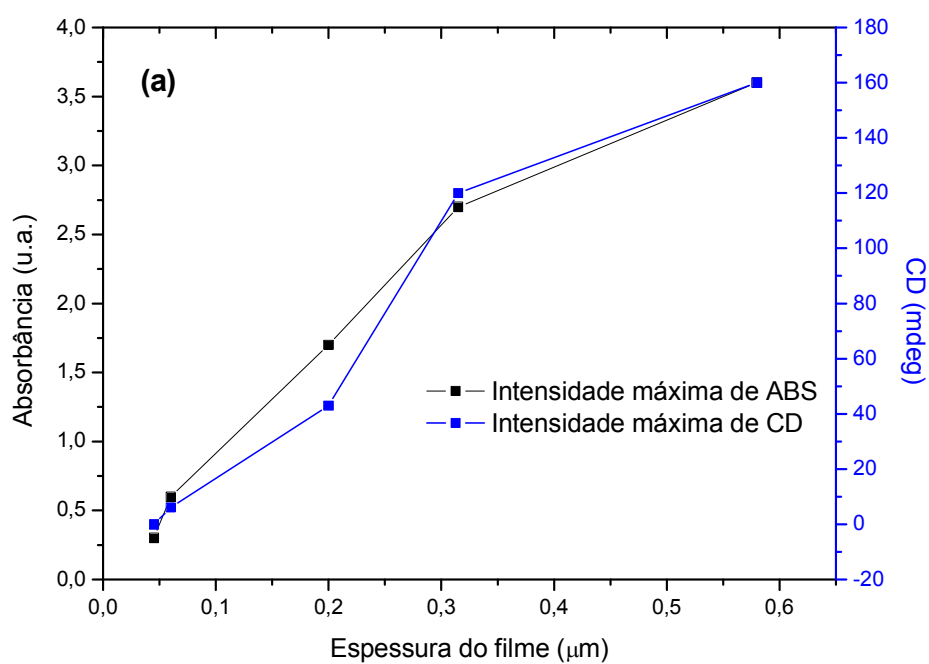


Figura 66 - (a) Gráfico de espessura dos filmes versus as máximas intensidades de UV-VIS e dicroísmo circular. (b) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do filme formado pela deposição da solução 40 mg/mL do LaPPS65.

Na Figura 66a observa-se que em ambas as técnicas, a variação de intensidade é linear, mantendo-se dentro da lei de Lambert-Beer. A Figura 66b mostra a imagem de MEV

do filme preparado usando solução 40mg/mL de LaPPS65 e a espessura média do filme foi de 0,580  $\mu\text{m}$ .

Assim como observado nos polímeros LaPPS63 e LaPPS64, observa-se a existência de uma ordenação, mas não é possível determinar se há formação nítida de filamentos, e somente um material amorfo é observado.

A baixa eficiência dicróica e a falta de informação sobre a ordenação do material, indicam que a existência de estruturas ou super estruturas helicoidais não é provável. Analisando a estrutura química na Figura 67, pode-se atribuir este fato ao impedimento estérico entre as unidades fluoreno e naftaleno, que não permite a livre rotação e consequentemente, a formação de hélices.

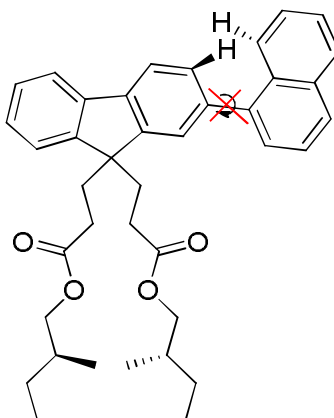


Figura 67 - Estrutura química do polímero LaPPS65.

### 6.2.2. Razão de dissimetria ( $g_{\text{abs}}$ )

A razão de dissimetria, fator de dissimetria ou grau de polarização circular é um parâmetro adimensional útil para caracterizar semi-quantitativamente estruturas helicoidais e cromóforos quirais<sup>(144)</sup>. Em soluções diluídas, o valor  $g_{\text{abs}}$  é uma propriedade intrínseca à molécula quiral e independente da concentração ou caminho óptico. Entretanto em amostras no estado sólido, o valor  $g_{\text{abs}}$  passa a ser uma propriedade extrínseca devido às forças intermoleculares atuantes entre os cromóforos. Contudo, estudos mostraram que o grau de polarização circular depende somente da região cromóforica, podendo ser estruturas isoladas ou agregadas.

A Figura 68 apresenta os espectros de razão de dissimetria dos polímeros sintetizados. Os dados utilizados para elaboração dos espectros  $g_{\text{abs}}$ , foram os espectros de dicróismo circular e UV-Vis, referente às amostras tratadas em diferentes temperaturas.

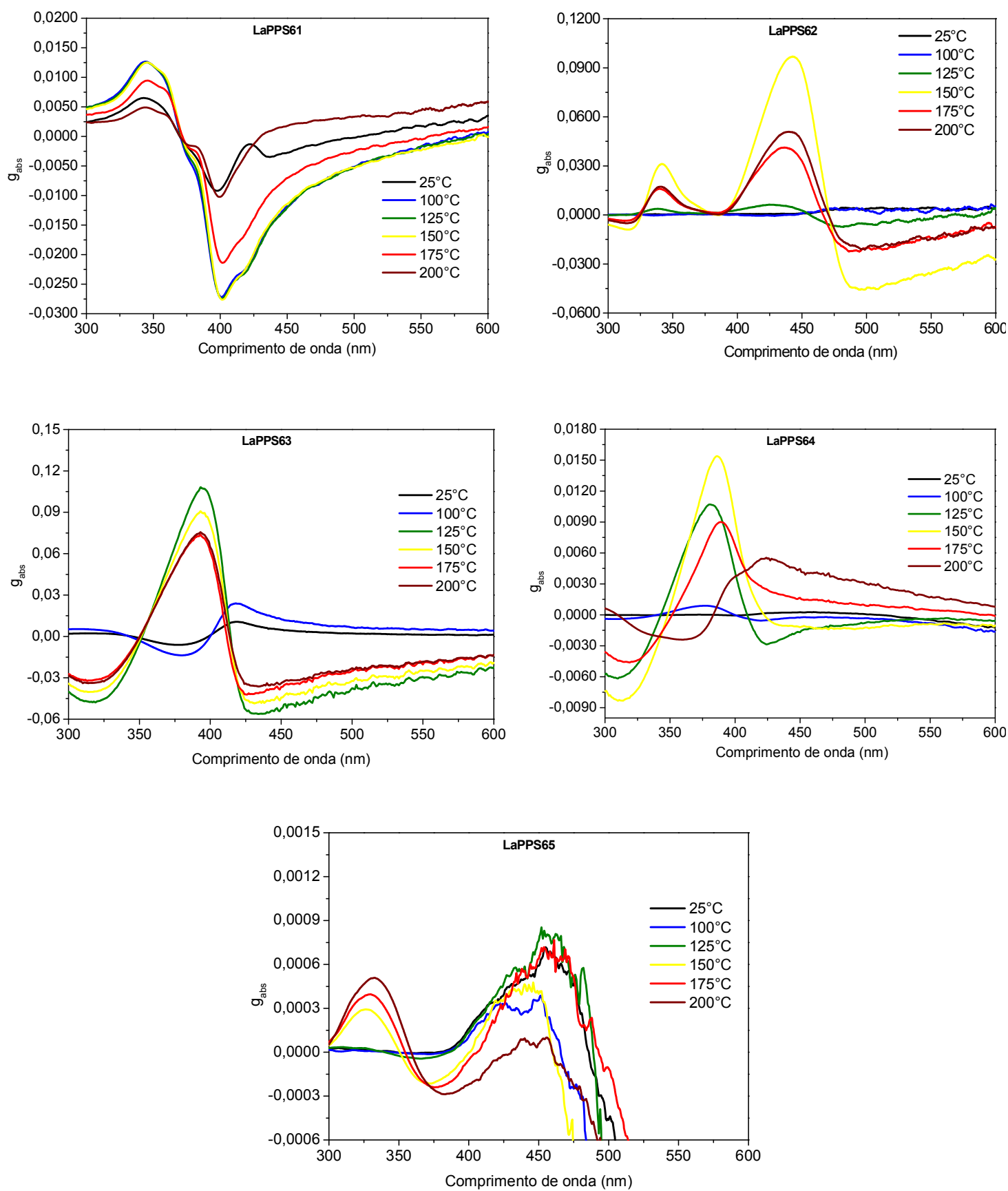


Figura 68 - Espectros de razão de dissimetria,  $g_{abs}$  dos polímeros sintetizados.

Analisando os espectros do LaPPS61, nota-se que o grau polarização circular aumenta até a temperatura de 100°C mantendo-se constante até a temperatura de 150°C e depois ocorre a diminuição de intensidade. Esse comportamento mostra que a quantidade de estruturas helicoidais não se altera entre 100 e 150°C, porém em temperaturas acima, ocorre o rearranjo das hélices para estruturas não opticamente ativas. O valor máximo de  $g_{abs}$  atingido pelo polímero LaPPS61 foi -0,0276 em 400 nm.

Para o LaPPS62, os espectros mostram que o  $g_{abs}$  aumenta gradativamente com a temperatura até 150°C, diminuindo em temperaturas mais altas. O valor máximo de  $g_{abs}$  atingido pelo polímero LaPPS62 foi +0,0909 em 450 nm.

Com relação ao LaPPS63, os espectros mostram que o  $g_{abs}$  aumenta gradativamente até 125°C e depois decai em temperaturas mais altas. O valor máximo de  $g_{abs}$  atingido pelo polímero LaPPS63 foi +0,1073 em 390 nm.

Com relação ao LaPPS64, os espectros demonstram que o  $g_{abs}$  aumenta gradativamente até 125°C e depois decai em temperaturas mais altas. O valor máximo de  $g_{abs}$  atingido pelo polímero LaPPS63 foi +0,0153 em 390 nm. Entretanto neste polímero nota-se que em 200°C, a região espectral responsável pela polarização circular desloca-se no sentido batocrômico. Possivelmente o aumento de temperatura provoca uma mudança na conformação das hélices, as quais podem ser levemente mais planarizadas, ou seja, hélices menos “apertadas”, assim absorvendo em regiões menos energéticas.

Por fim, o LaPPS65 mostra que o grau de polarização circular aumenta em temperaturas acima de 150°C, atingindo o máximo de -0,0003 em 380 nm a 200°C. Nota-se que acima de 400 nm o espectro torna-se ruidoso e, apesar de altos valores serem atingidos nessa região, estes foram desconsiderados porque pode se tratar de artefatos criados pelo tratamento matemático aplicado aos espectros de  $g_{abs}$ .

### 6.2.3. Parâmetro de Quiralidade ( $\kappa$ )

Os parâmetros de quiralidade ( $\kappa$ ) fator essencial para o cálculo de índice de refração do material foram calculados usando a equação 8 e com base nos espectros de dicroísmo circular e espessura em colaboração com o Prof. Dr. Alexander Baev (SUNY). Para cada polímero foram escolhidas as amostras cujas temperaturas de *annealing* e espessuras apresentaram maior desempenho de dicroísmo circular. As amostras selecionadas com base nos critérios de temperatura e espessura estão dispostas na Tabela 16.

Tabela 16 – Amostras selecionadas de cada polímero para o cálculo de parâmetro de quiralidade

Polímero	Temperatura de annealing (°C)	Espessura (μm)	Parâmetro de quiralidade (k)
LaPPS61	125	0,410	$0,350 \times 10^{-2}$
LaPPS62	150	0,200	$0,102 \times 10^{-2}$
LaPPS63	125	0,102	$1,550 \times 10^{-2}$
LaPPS64	150	0,228	$0,870 \times 10^{-2}$
LaPPS65	200	0,580	$0,036 \times 10^{-2}$

A Figura 69 apresenta os espectros calculados para cada polímero sintetizado.

Os valores máximos de parâmetro de quiralidade encontrados para os polímeros foram:  $0,350 \times 10^{-2}$  para o LaPPS61;  $0,102 \times 10^{-2}$  para o LaPPS62;  $1,550 \times 10^{-2}$  para o LaPPS63;  $0,870 \times 10^{-2}$  para LaPPS64 e  $0,036 \times 10^{-2}$  para o LaPPS65.

Portanto dentre os polímeros, o LaPPS63 (com uma fenila) foi o que apresentou o melhor resultado de  $\kappa$ , seguido pelo LaPPS62 (com quinoxalina), em terceiro o LaPPS64 (com duas fenilas); em quarto o LaPPS61 (sem fenila) e por último o LaPPS65 (com naftaleno).

Em comparação com valores encontrados na literatura, o valor para LaPPS63 é o mais alto encontrado até o momento para polímeros quirais conjugados puros (sem dopantes)<sup>(27, 82, 145)</sup>.



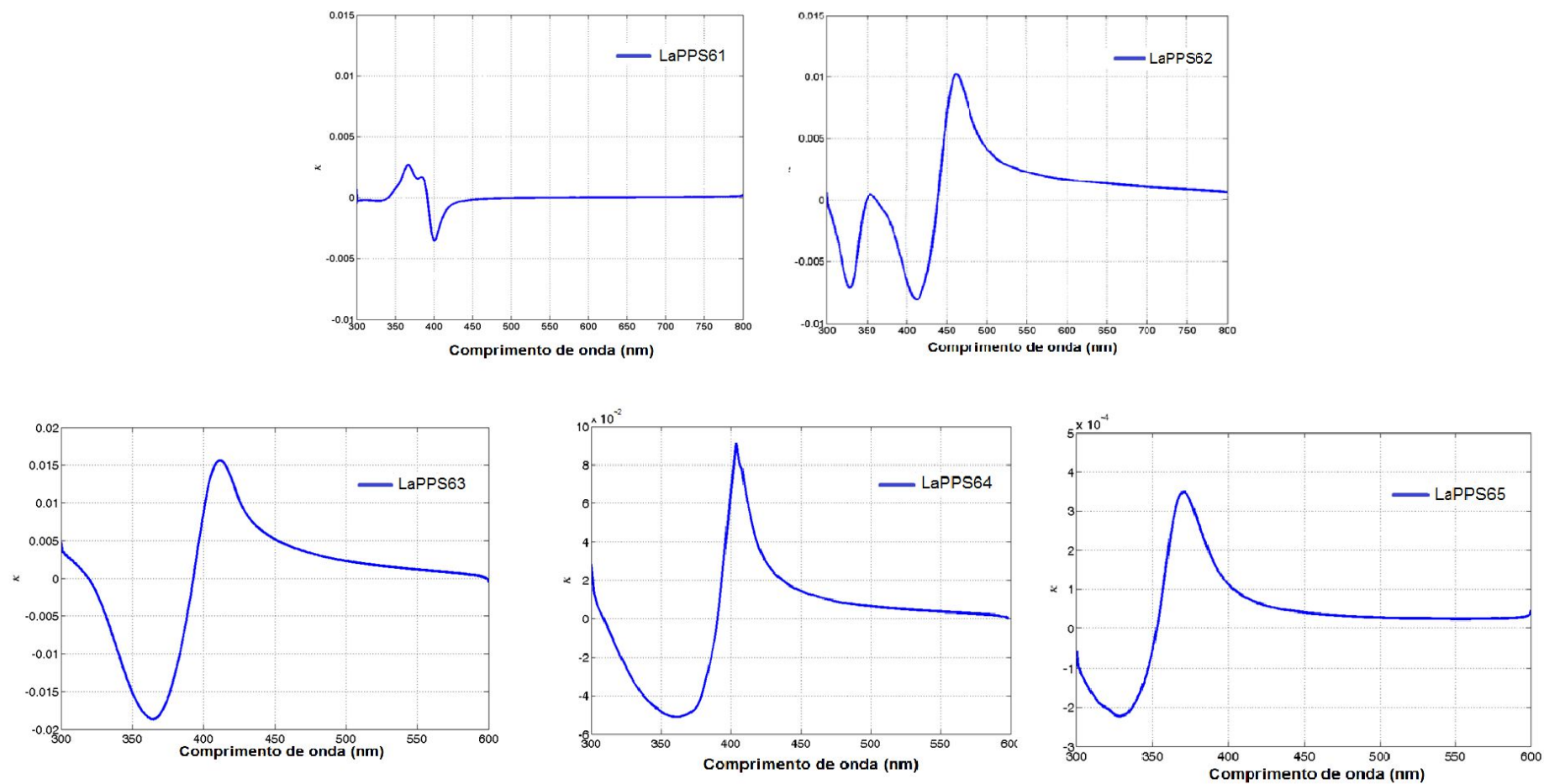


Figura 69 – Espectros relativos aos parâmetros de quiralidade ( $\kappa$ ) dos polímeros sintetizados.

#### 6.2.4. Análise teórica

No intuito de obter mais informações quanto às conformações que as cadeias poliméricas podem adotar, estudos teóricos foram feitos em colaboração com o doutorando Cristiano Zanlorenzi (PPGQ-UFPR) e o prof. Dr. Alexander Baev (SUNY).

O estudo foi iniciado pela otimização geométrica dos dímeros variando o ângulo diedro entre as unidades de fluoreno a fim de encontrar o menor valor energético associado à conformação. O propósito deste passo foi encontrar a geometria precursora que origina as estruturas helicoidais<sup>(146)</sup>. Posteriormente, foram otimizadas as geometrias de tetrâmeros, como mostra a Figura 70, em que R é a forma helicoidal em sentido horário e S é a forma helicoidal sentido anti-horário de cada polímero.

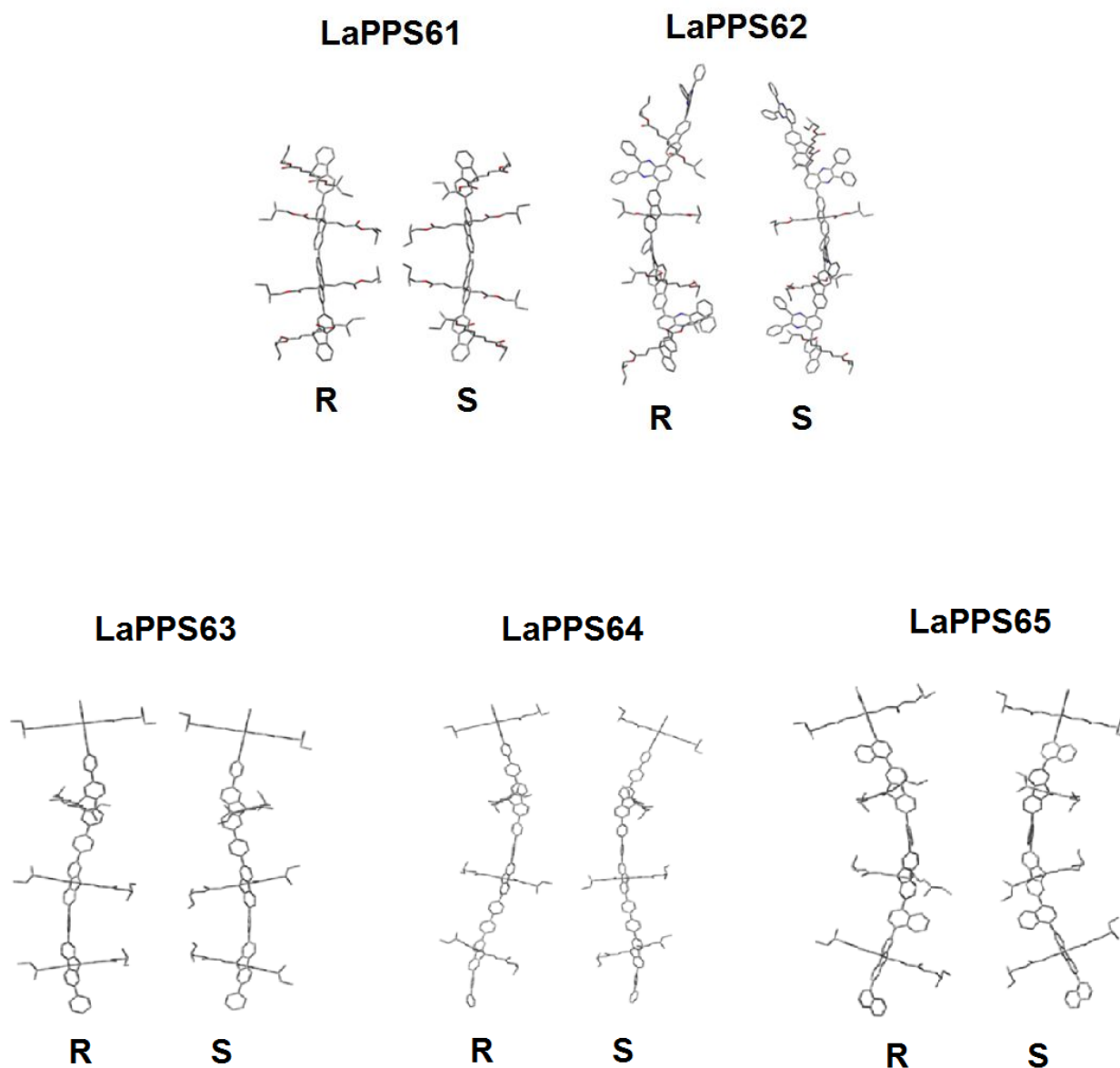


Figura 70 - Geometrias otimizadas de confômeros helicoidais dos tetrâmeros de todos os polímeros sintetizados (átomos de hidrogênio omitidos).

Com base nestas otimizações foram determinados os ângulos diedro de menor energia entre as unidades fluoreno e as unidades adjacentes, através da análise da variação energética em função do ângulo diedro. Além disso, foram determinadas a topologia dos polímeros pelas medidas de largura, comprimento e espessura, ângulo diedro e a massa molar previamente determinada por GPC. Todos os resultados dos cálculos de geometrias dos tetrâmeros foram colocados na Tabela 17.

Tabela 17 - Resultados dos cálculos de geometrias dos tetrâmeros.

	LaPPS61-R	LaPPS61-S	LaPPS62-R	LaPPS62-S	LaPPS63-R	LaPPS63-S	LaPPS64-R	LaPPS64-S	LaPPS65-R	LaPPS65-S
Ângulo diedro (graus)*	38	38	87	96	74	74	106	106	109	111
Barreira energética de interconversão (kcal/mol)	2,67		7,74		2,54**		2,54**		103,61	
Largura do mero (Å)	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5
Espessura do mero (Å)	6,68	6,68	12,00	12,00	6,68	6,68	6,68	6,68	6,68	6,68
Comprimento do período (Å)	105,18	105,18	60,17	54,25	80,62	80,62	73,35	73,47	52,64	51,69
Comprimento do tetrâmero (Å)	33,20	33,20	49,69	49,22	49,72	49,72	64,80	64,90	47,82	47,82
Apertura (graus/Å)	3,43	3,43	5,98	6,63	4,46	4,46	4,90	4,89	6,83	6,96
Número de voltas por cadeia***	4,38	4,38	2,70	2,99	11,40	11,40	8,45	8,45	28,40	29,92

\* ângulo diedro entre os grupos fluoreno de um dímero; \*\* baseado no ângulo diedro entre fluoreno e unidades adjacentes; \*\*\* baseado nas dimensões otimizadas e nas massas molares determinadas por GPC.

Foram encontradas grandes variações entre os valores de ângulo diedro entre as unidades fluoreno, desde  $38^\circ$  para o LaPPS61 até  $111^\circ$  para o LaPPS65. Inicialmente, pode-se definir que a grande diferença do ângulo diedro do LaPPS61 em relação aos outros polímeros é dada pelo fato do LaPPS61 ser um homopolímero e os outros serem copolímeros, ou seja, nos copolímeros há uma unidade a mais em cada mero aumentando o número de ligações simples na cadeia principal. Os ângulos diédricos encontrados aparecem sistematicamente ao longo das unidades, sendo o principal fator para a formação helicoidal das estruturas.

Avaliando as energias de interconversão, que é a energia de ativação para a inversão de orientação helicoidal, todos os polímeros apresentaram uma barreira energética próximo ao ângulo zero (ângulo em que as estruturas estão totalmente planarizadas). Todas as energias encontradas foram relativamente baixas (entre 2,54 e 7,74 kcal/mol), com exceção ao LaPPS65 que apresentou energia de interconversão de 103,76 kcal/mol. Os valores desta energia podem ser correlacionados com o impedimento estérico fornecido pelas estruturas químicas de cada polímero. Nota-se que no LaPPS65, a pequena distância entre os átomos de hidrogênio do fluoreno e do naftaleno (como visto previamente na Figura 67), induz a cadeia polimérica a adotar conformações com maior ângulo diedro ( $109^\circ$  e  $111^\circ$ ) para minimizar a repulsão eletrostática. Portanto, a seguinte hipótese para a baixa eficiência dicróica do LaPPS65 pode ser elaborada: quando a estrutura do polímero foi sintetizada, a conformação randômica estabelecida durante a síntese mantém-se inalterada mesmo que haja fornecimento de energia dada pelo tratamento térmico do filme, pois a barreira energética é muito grande, logo a temperatura necessária para a interconversão e, conseqüentemente, a formação de hélice deve ser muito alta, acima da temperatura de  $200^\circ\text{C}$ .

A Figura 71 mostra a curva de variação energética de interconversão em relação ao ângulo diedro entre as unidades fluoreno do LaPPS 61.

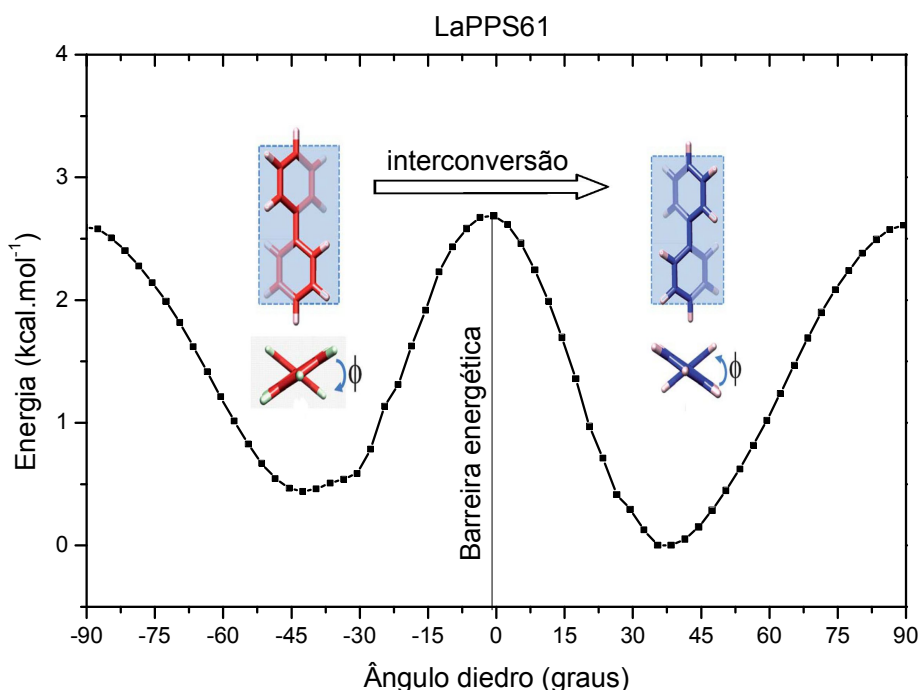


Figura 71 – Níveis energéticos referentes à cada ângulo diedro entre as unidades fluoreno do LaPPS61. No detalhe, exemplo de conformações de menor energia vista de cima e vista de perfil. A seta indica a auto conversão entre estas conformações, na qual há uma barreira energética próximo ao ângulo zero.

Duas propriedades intrinsicamente ligadas à formação de hélices foram determinadas: a) abertura das hélices, que é uma razão entre ângulo diedro e o comprimento da cadeia; b) número de voltas, baseada na massa molar do polímero e ângulo diedro. Fazendo um comparativo entre o LaPPS61 e o LaPPS62, o segundo polímero possui um grande número de voltas por unidade de comprimento quando comparados ao LaPPS61: 75% maior para a forma *R* e 94% maior para forma *S*. Isso quer dizer que o comprimento de cada volta (comprimento do período) das hélices do LaPPS61 é cerca de duas vezes maior do que as hélices do LaPPS62. Esse fato ajuda a entender porque o LaPPS62 possui maior quiralidade observada experimentalmente em relação ao LaPPS61, uma vez que as hélices mais "apertadas" geram maior quiralidade<sup>(147)</sup>.

A Figura 72 mostra as projeções topológicas helicoidais ideais de cada polímero com base em informações estimadas pelas otimizações teóricas para tetrâmeros (largura e espessura do mero e comprimento do período) e massas molares determinadas por GPC.

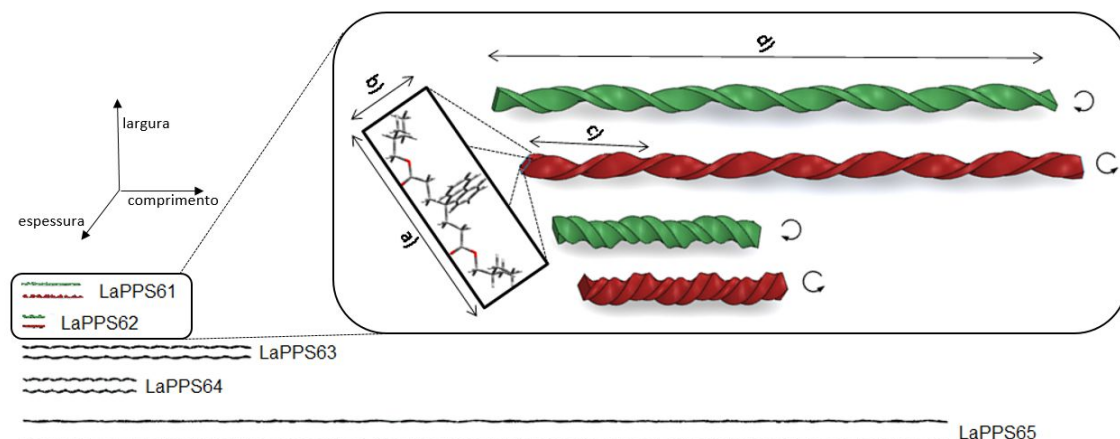


Figura 72 - Projeções topológicas das estruturas dos polímeros baseados em dados experimentais e teóricos: a) largura, b) espessura, c) comprimento do período e d) comprimento do polímero helicoidal

Comparando os polímeros cujas aberturas apresentam valores semelhantes (entre 3,43 e 4,90 graus/Å), as projeções mostram que há uma relação direta com o tamanho da hélice e a intensidade de dicroísmo, uma vez que o LaPPS63, que apresenta maior dicroísmo, possui a maior hélice; seguido pelo LaPPS64 e por último o LaPPS61. Os outros dois polímeros podem ser considerados exceções a esta regra, porque:

- 1) O LaPPS62 apesar de apresentar pequenas hélices, a alta abertura pode ser a propriedade responsável pelo o alto dicroísmo.
- 2) O LaPPS65, apesar do elevado tamanho da hélice, o fato de possuir alta energia de interconversão, não permite que esta topologia apresentada seja considerada, de certa forma, real.

Baseados nos tetrâmeros otimizados, foram calculadas através de TDDFT os espectros eletrônicos e as forças rotacionais ( $R_{\text{vel}}$ ) que são análogas às bandas de excitação<sup>(148, 149)</sup>. Os valores obtidos estão dispostos na Tabela 18 e a Figura 73 apresenta um comparativo entre as transições eletrônicas determinadas por cálculo teórico e os espectros de dicroísmo circular obtidos experimentalmente.

	LaPPS61-R	LaPPS61-S	LaPPS62-R	LaPPS62-S	LaPPS63-R	LaPPS63-S	LaPPS64-R	LaPPS64-S	LaPPS65-R	LaPPS65-S
TDDFT Abs (nm)	387	386	473	450	392	392	395	395	373	370
Experimental $\lambda_{\max}$ Abs (nm)	388		420		371		368		345	
Energia de Gibbs (kJ.mol <sup>-1</sup> )	0	3,47	0	7,63	0	9,14	0	24,40	2,28	0
Rvel tetramero (10 <sup>-40</sup> erg.esu.cm.gauss <sup>-1</sup> )	-230,72 (385nm)	231,04 (385nm)	-216 (461nm)	381 (461nm)	-867 (393nm)	901 (393nm)	-2212 (395nm)	2157 (395nm)	-1024 (373nm)	1039 (370nm)
$\lambda_{\max}$ Abs (nm)	16 (339nm)	-26 (339nm)	343 (442nm)	-352 (442nm)	500 (364nm)	-568 (364nm)	2599 (375nm)	-2534 (375nm)	979 (356nm)	-950 (354nm)
	5 (336nm)	-6 (336nm)	-148 (430nm)	113 (4301nm)	4 (349nm)	-2 (349nm)	-1284 (355nm)	1233 (355nm)	-552 (343nm)	466 (341nm)



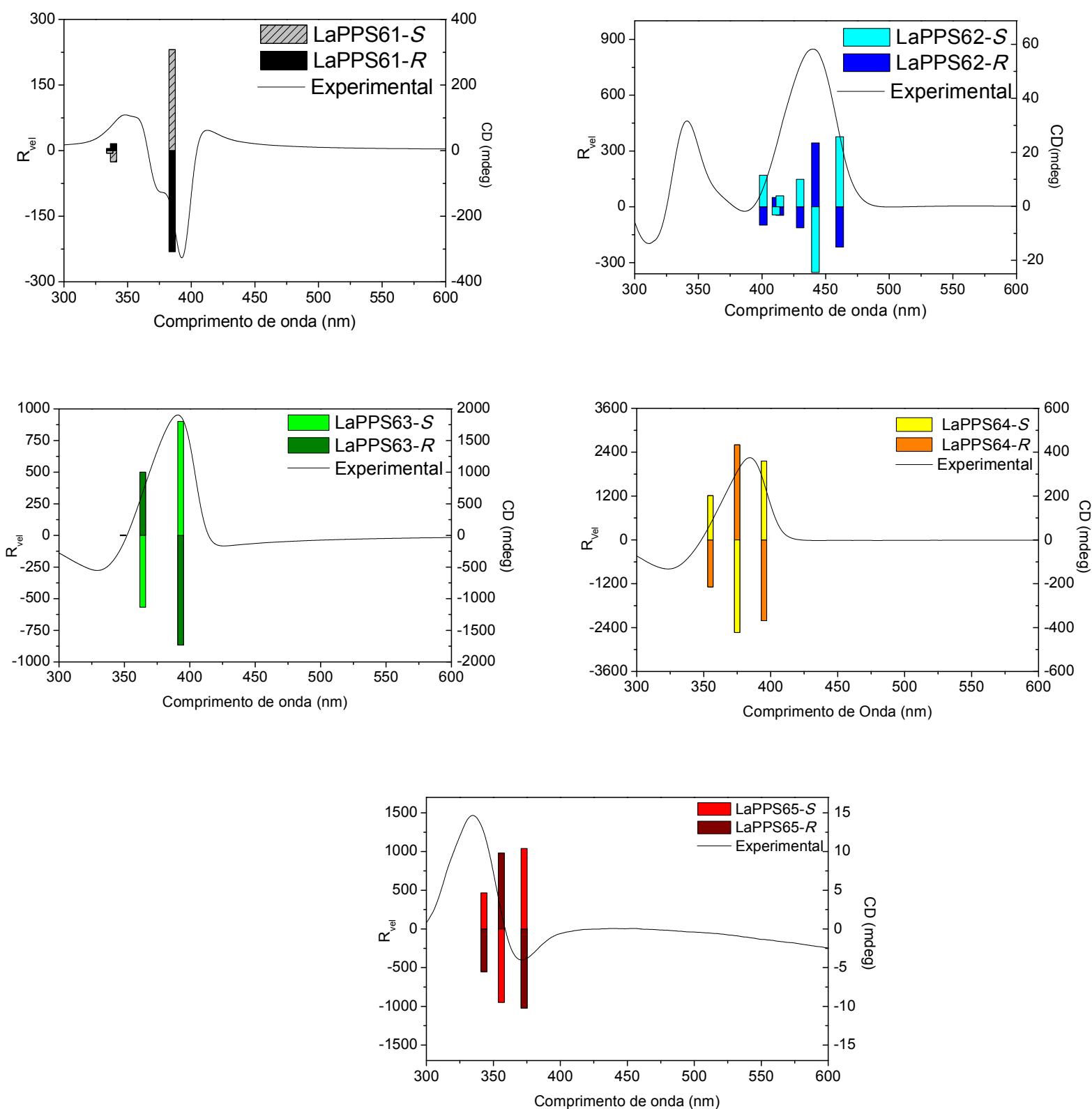


Figura 73 - Espectros calculados de diroísmo circular (CD): as linhas contínuas representam o espectro experimental e as barras coloridas representam a força rotacional téorica ( $R_{vel}$ ) para cada confômero, sendo barra escura para conformação R e barra clara para conformação S.

Nota-se que os dados teóricos se ajustam com os experimentais apresentados na Figura 73. Há, portanto, concordância entre as energias de excitação e o valor estimado teoricamente por estarem na mesma região espectral, o que valida o método aplicado.

Com relação às forças rotacionais ( $R_{vel}$ ), os valores obtidos apresentam grande similaridade para confômeros de um mesmo polímero, mostrando que a intensidade do dicroísmo circular depende somente da preferência do polímero em formar hélices R ou S, ou seja, depende intrinsecamente da estrutura química do polímero e não das forças rotacionais relativas a elas. Apesar disso, o  $R_{vel}$  é um bom indicativo para predizer se o polímero apresentará alto dicroísmo circular, pois os parâmetros possuem boa correlação entre si.

Uma observação deve ser levada em conta: a aproximação feita a partir de uma simples cadeia é válida, mas não suficiente já que outros fatores influenciam a geração de espectros de dicroísmo circular (CD) já comentados como as interações inter- e intra-macromoleculares, especialmente a agregação de cadeias no estado sólido. Portanto, os cálculos de tetrâmeros feitos em vácuo se aproximam, mas não descrevem completamente uma real situação.

#### 6.2.5. Avaliação geral das propriedades

Uma forma de unificar os fatores determinantes para as intensidades de dicroísmo, e por consequência, o parâmetro de quiralidade ( $\kappa$ ), cinco fatores (teóricos e experimentais) foram escolhidos, sendo eles: Transição Vítreas, Fator de Dissimetria, Massa Molar, Abertura da hélice e Força Rotacional. As justificativas para a escolha destas propriedades são:

1) Transição vítrea ( $^{\circ}\text{C}$ ): quanto maior a temperatura de transição vítrea, maior será a energia necessária para que haja mobilidade de cadeia devido ao menor grau de flexibilidade do polímero, portanto, um fator relevante para a formação de hélices que induzem ao dicroísmo circular <sup>(150)</sup>.

2) Fator de dissimetria ( $g_{abs}$ ): conforme já discutido, concluiu-se que quanto maior o grau de polarização circular, maior é a intensidade de dicroísmo em razão da intensidade de absorção total do filme.

3) Massa molar ( $M_w$ ): Tamanhos intermediários de cadeia são ideais para obter-se dicroísmo circular, pois cadeias grandes necessitam de mais energia para atingir a

conformação helicoidal, enquanto que valores abaixo de 5 kDa, tornam-se ineficazes pela deficiência de conjugação efetiva<sup>(145, 151)</sup>.

4) Apertura, (graus/Å): calculado teoricamente, é indicador do quanto a hélice gira em relação ao comprimento. Definiu-se que, quanto maior a abertura, maior será a intensidade de dicroísmo circular<sup>(147)</sup>.

5) Força rotacional (Rvel): calculado teoricamente, é a resultante do produto escalar dos momentos dipolos magnéticos e elétricos da molécula quiral. Este valor de Rvel é diretamente relacionado com a intensidade de dicroísmo.

A Tabela 19 reúne os valores das propriedades para todos os polímeros sintetizados juntamente com o parâmetro de quiralidade ( $\kappa$ ). Afim de obter uma correlação com dados já publicados na literatura<sup>(24, 27)</sup>, foram incluídos os dados do polímero chamado PFBT - poli(9,9-bis(3-((S)-3,7-dimetiloctil))fluoreno-alt-3,6-benzotiadiazol)). A estrutura química do PFBT esta ilustrada na Figura 74.

Tabela 19 - Fatores teóricos e experimentais dos polímeros.

	Mw (kDa)	Tg (°C)	$g_{abs}$ máx.	Apertura (graus/ Å)	Força rotacional (Rvel) ( $10^{-40}$ erg.esu.cm.gauss <sup>-1</sup> )	Parâmetro de quiralidade ( $\kappa$ ) ( $10^{-2}$ )
<b>LaPPS61</b>	18,7	125	-0,0276	3,43	231	0,350
<b>LaPPS62</b>	8,2	166	0,0968	5,98	381	1,020
<b>LaPPS63</b>	29,2	113	0,1073	4,46	901	1,550
<b>LaPPS64</b>	17,3	120	0,0153	4,90	-2599	0,870
<b>LaPPS65</b>	54,0	144	-0,0003	6,96	1039	0,036
<b>PFBT *</b>	30,0	110	0,0054	4,18	148	0,029

\*Valores encontrados na literatura.

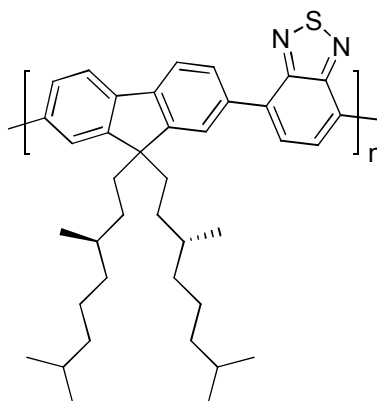


Figura 74 – Estrutura química do PFBT.

Para evitar desvios devido às diferenças de ordem de grandeza entre os fatores, os valores foram normalizados e foram considerados em módulo. Inicialmente, a correlação foi feita através de um gráfico de radar representado na Figura 75. A Tabela 20 dispõe os valores normalizados juntamente com os valores de área do polígono de cada polímero fornecido pelo gráfico de radar.

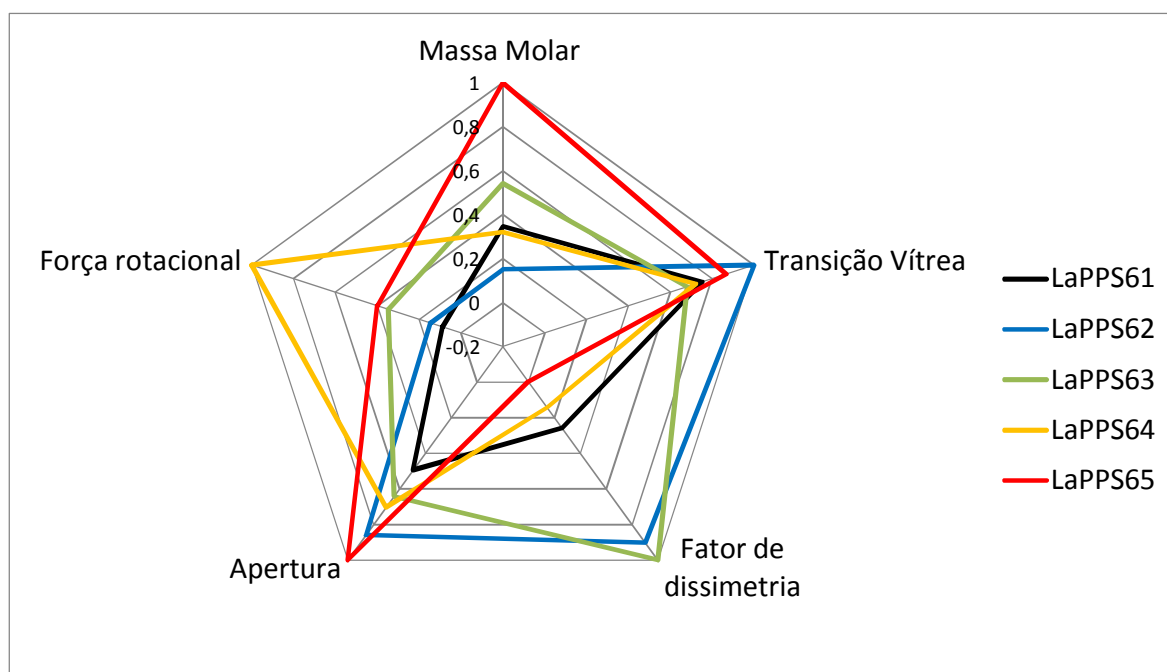


Figura 75 - Gráfico de radar para as propriedades que influenciam o parâmetro de quiralidade.

Tabela 20 - Fatores teóricos e experimentais dos polímeros normalizados.

	Mw (x)	Tg (y)	$g_{abs}$ (z)	Apertura (t)	Rvel (w)	Área do polígono (u.a.)
<b>LaPPS61</b>	0,346	0,753	0,257	0,492	0,088	<b>0,311</b>
<b>LaPPS62</b>	0,151	1	0,902	0,859	0,146	<b>0,940</b>
<b>LaPPS63</b>	0,540	0,680	1	0,640	0,346	<b>0,998</b>
<b>LaPPS64</b>	0,320	0,722	0,142	0,704	1	<b>0,694</b>
<b>LaPPS65</b>	1	0,867	0,002	1	0,399	<b>0,790</b>
<b>PFBT *</b>	0,555	0,662	0,050	0,600	0,056	<b>0,236</b>

Fica evidente que o LaPPS63 apresenta a maior área, seguido pelos polímeros LaPPS62, LaPPS65, LaPPS64 e por último o LaPPS61. Portanto, a ordem de tamanho de área segue a mesma ordem de parâmetro de quiralidade, com exceção do LaPPS65. Presume-se então que quanto maior a área do polígono fornecido pelas propriedades, em princípio, maior será o valor de parâmetro de quiralidade ( $\kappa$ ). As duas maiores áreas (LaPPS63 e LaPPS62) provém das mesmas propriedades; fator de dissimetria, transição vítrea e abertura. Por outro lado, as propriedades que afetam o desempenho do LaPPS64 são a força rotacional e a abertura. Então pode-se dizer que um alto parâmetro de quiralidade pode ser proveniente de diferentes fatores, não sendo necessariamente os mesmos para cada material.

Com base nos dados fornecidos da Tabela 20, propôs-se então dois modelos matemáticos com a intenção de demonstrar as possíveis tendências em

#### **6.2.5.1. Modelo 1: Equação matemática de correlação entre propriedades gerais e parâmetro de quiralidade ( $\kappa$ )**

A primeira aproximação baseia-se na formulação de uma equação de primeiro grau, uma vez que se têm cinco propriedades e cinco polímeros diferentes. A equação matemática está mostrada abaixo:

$$0,267x + 0,338y + 1,420z - 0,912t + 0,980w = \text{parâmetro de quiralidade (k)} \quad (\text{Equação 10})$$

sendo, x a massa molar, y a transição vítrea, z o fator de dissimetria, t a abertura da hélice e w a força rotacional.

Para validar esta equação e verificar se é possível utilizá-la para a determinação do parâmetro de quiralidade dos materiais já estabelecidos pela literatura, foram aplicados na equação 10, os valores normalizados do PFBT. O resultado dado pela equação é  $k = -0,048 \times 10^{-2}$ . Embora o valor não coincida exatamente com o reportado na literatura ( $k = 0,029 \times 10^{-2}$ ), considera-se que o uso da equação foi bem sucedido, pois ambos os valores são bastante próximos e na mesma ordem de grandeza.

#### **6.2.5.2. Modelo 2: Equação da reta de primeiro grau entre área do gráfico de radar e parâmetro de quiralidade**

A segunda aproximação matemática baseia-se nos resultados de área do gráfico de radar e o parâmetro de quiralidade (k). A relação apresentada na Figura 76 mostra que

há a presença de certa linearidade cujo coeficiente de correlação é 0,902. Vale ressaltar que para efetuar a regressão linear, excluiu-se o LaPPS65 por apresentar-se completamente fora do comportamento em relação aos outros polímeros.

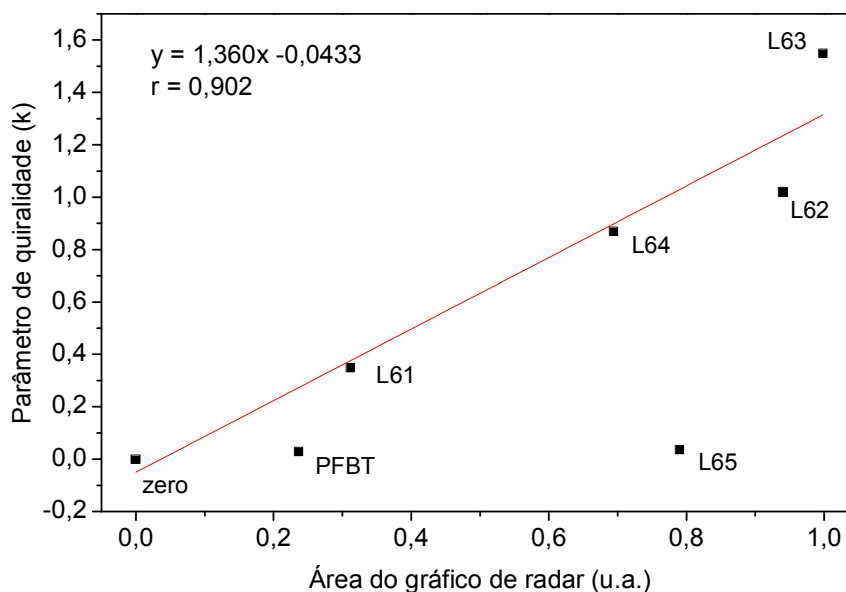


Figura 76 - Gráfico de correlação da área do gráfico de radar e o parâmetro de quiralidade. A linha vermelha representa a regressão linear com base em todos os polímeros, exceto o LaPPS65.

E equação da reta portanto foi definida como:

$$y = 1,360x - 0,0433 \quad (\text{Equação 11})$$

sendo, y o parâmetro de quiralidade e x a área do gráfico de radar.

Novamente, na tentativa de validar a equação utilizando dados da literatura, aplicou-se a equação 11 ao polímero PFBT e o valor encontrado para o parâmetro de quiralidade foi de  $k = 0,27 \times 10^{-2}$ . Tal valor mostra-se uma ordem de grandeza acima em comparação ao valor da literatura ( $k = 0,029 \times 10^{-2}$ ). Apesar desta discrepância, o fato da equação apresentar bom valor de coeficiente de correlação linear mostra que a relação entre as cinco propriedades avaliadas e o parâmetro de quiralidade pode ser considerada válida.

#### 6.2.6. Conclusões da segunda parte – Propriedades Fotofísicas e Cálculos Teóricos

Para cada polímero, foram avaliadas a influência da temperatura no tratamento térmico e as espessuras dos filmes em relação às propriedades fotofísicas de dicroísmo circular (CD) e absorção (UV-Vis). Notou-se que a temperatura de tratamento térmico

eficaz, varia para cada polímero. Isso se deve ao fato que cada polímero depende diretamente dos graus de liberdade da cadeia, ou seja, quanto maior o grau de liberdade, a temperatura ideal de recozimento foi menor.

Em relação à variação de espessura, notou-se que os filmes mais espessos apresentaram maior dicroísmo circular e também apresentaram deslocamento no perfil espectral de UV-Vis para a região do vermelho. Tal comportamento indica que a presença de estruturas menos energéticas e/ou auto montagem de superestruturas, podem estar relacionadas ao alto efeito quiro-óptico. Além disso, as estruturas fibrosas observadas pela microscopia eletrônica de varredura podem, de certa forma, corroborar com a hipótese da formação de superestruturas.

As aproximações teóricas mostraram que as formas helicoidais hipotéticas de cada polímero, no sentido horário (*R*) e anti-horário (*S*), e a região espectral de suas forças rotacionais (*R<sub>vel</sub>*) calculadas com base em tetrâmeros, condizem satisfatoriamente com os dados empíricos.

Em relação à variação sistemática proposta, a ordem decrescente dos polímeros com base no valor parâmetro de quiralidade (*k*) é: LaPPS63 (polímero contendo uma fenila), LaPPS64 (polímero contendo duas fenilas), LaPPS62 (polímero contendo quinoxalina) LaPPS61 (polímero sem fenila) e LaPPS65 (polímero contendo naftaleno).

Correlacionando cinco propriedades (massa molar, transição vítrea, fator de dissimetria, força rotacional e abertura) com o parâmetro de quiralidade ( $\kappa$ ), notou-se que, não necessariamente todos os fatores devem ser efetivos simultaneamente, pois como foi observado comparando as áreas do gráfico de radar dos polímeros LaPPS63 e LaPPS64, as propriedades que induziram ao alto valor de  $\kappa$  no LaPPS63, foram diferentes das propriedades que induziram ao alto valor de  $\kappa$  no LaPPS64. Por fim, a proposta de modelos que correlacionam estas propriedades com o parâmetro de quiralidade mostraram-se válidas, tanto para a relação de áreas dos polígonos do gráfico de radar, quanto para o polinômio de primeiro grau.

## 7. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

O trabalho proposto inicialmente de sintetizar e caracterizar polímeros conjugados contendo centros quirais para uma possível aplicação como metamaterial foi bem sucedida em relação à:

Obtenção dos monômeros de fluoreno, bem como os novos polímeros quirais conjugados sintetizados através da policondensação de Suzuki, foram caracterizadas satisfatoriamente em relação às estruturas propostas e parcialmente conclusivas em relação à caracterização térmica por DSC.

Os estudos de variação de temperatura de térmico e a variação de espessura frente às técnicas espectroscópicas de UV-VIS e CD forneceram dados relevantes quanto às estruturas e dos comportamentos das hélices de cada polímero.

Os estudos teóricos proporcionaram resultados, em grande parte, coerentes com os resultados experimentais e as geometrias otimizadas, de certa forma, mostraram com eficiência o perfil dimensional das hélices.

O parâmetro de quiralidade ( $k$ ), fator essencial para obter-se metamateriais a partir de estruturais helicoidais, apresentou altos valores em três materiais (LaPPS62, LaPPS63 e LaPPS64), sendo, o valor obtido para o LaPPS63 é maior do que os valores encontrados na literatura (considerando materiais puros, não dopados).

A intenção de propor modelos fieis que auxiliem na proposição de futuros polímeros conjugados aplicados como metamateriais, embora de forma preliminar, apresentaram boa correlação com os fatores que influenciam o parâmetro de quiralidade, tanto para o modelo de polinômio quanto para o modelo de equação de reta.

Embora a determinação dos valores de permeabilidade magnética e permissividade elétrica (necessários para a determinação do índice de refração) não tenham feito parte deste trabalho, foi alcançado um avanço significativo na área de obtenção de metamateriais baseados em polímeros conjugados que, até então, era pouco explorado pela comunidade científica.



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sihvola, A., Metamaterials in electromagnetics. *Metamaterials* **2007**, *1*, 2-11.
2. Yashima, E.; Maeda, K.; Iida, H.; Furusho, Y.; Nagai, K., Helical Polymers: Synthesis, Structures, and Functions. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 6102-6211.
3. Liu, Y.; Zhang, X., Metamaterials: a new frontier of science and technology. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 2494-2507.
4. Viktor, G. V., THE ELECTRODYNAMICS OF SUBSTANCES WITH SIMULTANEOUSLY NEGATIVE VALUES OF epsilon AND  $\mu$ . *Soviet Physics Uspekhi* **1968**, *10*, 509.
5. Pendry, J. B., Negative Refraction Makes a Perfect Lens. *Physical Review Letters* **2000**, *85*, 3966-3969.
6. Wiltshire, M. C. K., Bending Light the Wrong Way. *Science* **2001**, *292*, 60-61.
7. Smith, D. R.; Pendry, J. B.; Wiltshire, M. C. K., Metamaterials and Negative Refractive Index. *Science* **2004**, *305*, 788-792.
8. Dwivedi, S.; Mishra, V.; Kosta, Y. P.; Ieee, *METAMATERIAL INSPIRED PATCH ANTENNA MINIATURIZATION TECHNIQUE FOR SATELLITE*. 2012.
9. Cai, W.; Shalaev, V., *Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications*. Springer: 2009.
10. Pendry, J. B.; Schurig, D.; Smith, D. R., Controlling Electromagnetic Fields. *Science* **2006**, *312*, 1780-1782.
11. Zhang, S.; Fan, W.; Malloy, K. J.; Brueck, S. R. J.; Panoiu, N. C.; Osgood, R. M., Demonstration of metal-dielectric negative-index metamaterials with improved performance at optical frequencies. *J. Opt. Soc. Am. B* **2006**, *23*, 434-438.
12. Pendry, J. B., A Chiral Route to Negative Refraction. *Science* **2004**, *306*, 1353-1355.
13. Wiltshire, M. C. K., Radio frequency (RF) metamaterials. *physica status solidi (b)* **2007**, *244*, 1227-1236.
14. Gansel, J. K.; Thiel, M.; Rill, M. S.; Decker, M.; Bade, K.; Saile, V.; von Freymann, G.; Linden, S.; Wegener, M., Gold Helix Photonic Metamaterial as Broadband Circular Polarizer. *Science* **2009**, *325*, 1513-1515.
15. Harris, A. B.; Kamien, R. D.; Lubensky, T. C., Molecular chirality and chiral parameters. *Reviews of Modern Physics* **1999**, *71*, 14.
16. Michael, G. N.; Anders, P.; Ole, A.; Morten, W.; Sergey, I. B., Experimental determination of the refractive index of metamaterials. *Journal of Optics* **2011**, *13*, 055106.
17. Alitalo, P.; Tretyakov, S., Electromagnetic cloaking with metamaterials. *Materials Today* **2009**, *12*, 22-29.
18. Yashima, E.; Maeda, K.; Nishimura, T., Detection and Amplification of Chirality by Helical Polymers. *Chemistry – A European Journal* **2004**, *10*, 42-51.
19. Itsuno, S., *Polymeric chiral catalyst design and chiral polymer synthesis*. John Wiley & Sons: 2011.
20. Kane-Maguire, L. A.; Wallace, G. G., Chiral conducting polymers. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 2545-2576.
21. Román-Velázquez, C. E.; Noguez, C.; Garzón, I. L., Circular Dichroism Simulated Spectra of Chiral Gold Nanoclusters: A Dipole Approximation. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 12035-12038.
22. Van den Bergh, K.; Cossemans, I.; Verbiest, T.; Koeckelberghs, G., Expression of Supramolecular Chirality in Block Copoly(thiophene)s. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3794-3800.
23. Gilot, J.; Abbel, R.; Lakhwani, G.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J.; Meskers, S. C. J., Polymer Photovoltaic Cells Sensitive to the Circular Polarization of Light. *Advanced Materials* **2010**, *22*, E131-E134.
24. Oh, H. S.; Liu, S.; Jee, H.; Baev, A.; Swihart, M. T.; Prasad, P. N., Chiral Poly(fluorene-alt-benzothiadiazole) (PFBT) and Nanocomposites with Gold Nanoparticles: Plasmonically and Structurally Enhanced Chirality. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 17346-17348.

25. Zhu, J.; Kim, W. J.; He, G. S.; Seo, J.; Yong, K.-T.; Lee, D.; Cartwright, A. N.; Cui, Y.; Prasad, P. N., Enhanced photorefractivity in a polymer/nanocrystal composite photorefractive device at telecommunication wavelength. *Applied Physics Letters* **2010**, *97*, 059902.
26. Shukla, S.; Furlani, E. P.; Vidal, X.; Swihart, M. T.; Prasad, P. N., Two-Photon Lithography of Sub-Wavelength Metallic Structures in a Polymer Matrix. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 3695-3699.
27. Oh, H. S.; Jee, H.; Baev, A.; Swihart, M. T.; Prasad, P. N., Dramatic Structural Enhancement of Chirality in Photopatternable Nanocomposites of Chiral Poly(fluorene-alt-benzothiadiazole) (PFBT) in Achiral SU-8 Photoresist. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 5074-5080.
28. Watson, J. D.; Crick, F. H. C., Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid. *Nature* **1953**, *171*, 737-738.
29. Pauling, L.; Corey, R. B., Configurations of Polypeptide Chains With Favored Orientations Around Single Bonds: Two New Pleated Sheets. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1951**, *37*, 729-740.
30. Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G., CRYSTALLINE HIGH POLYMERS OF  $\alpha$ -OLEFINS. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 1708-1710.
31. Okamoto, Y.; Matsuda, M.; Nakano, T.; Yashima, E., Asymmetric Polymerization of Isocyanates with Optically Active Anionic Initiators. *Polym J* **1993**, *25*, 391-396.
32. Okamoto, Y.; Suzuki, K.; Ohta, K.; Hatada, K.; Yuki, H., Optically active poly(triphenylmethyl methacrylate) with one-handed helical conformation. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101*, 4763-4765.
33. Mizutani, T.; Yagi, S.; Honmaru, A.; Murakami, S.; Furusyo, M.; Takagishi, T.; Ogoshi, H., Helical Chirality Induction in Zinc Bilindiones by Amino Acid Esters and Amines. *The Journal of Organic Chemistry* **1998**, *63*, 8769-8784.
34. Nomura, R.; Tabei, J.; Masuda, T., Biomimetic stabilization of helical structure in a synthetic polymer by means of intramolecular hydrogen bonds. *J Am Chem Soc* **2001**, *123*, 8430-1.
35. Ishikawa, M.; Maeda, K.; Yashima, E., Macromolecular Chirality Induction on Optically Inactive Poly(4-carboxyphenyl isocyanide) with Chiral Amines: A Dynamic Conformational Transition of Poly(phenyl isocyanide) Derivatives. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 7448-7458.
36. Nonokawa, R.; Yashima, E., Detection and Amplification of a Small Enantiomeric Imbalance in  $\alpha$ -Amino Acids by a Helical Poly(phenylacetylene) with Crown Ether Pendants. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *125*, 1278-1283.
37. Nakashima, H.; Fujiki, M.; Koe, J. R.; Motonaga, M., Solvent and Temperature Effects on the Chiral Aggregation of Poly(alkylarylsilane)s Bearing Remote Chiral Groups. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 1963-1969.
38. Oda, M.; Meskers, S.; Nothofer, H.; Scherf, U.; Neher, D., Chiroptical properties of chiral-substituted polyfluorenes. *Synthetic metals* **2000**, *111*, 575-577.
39. Markvoort, A. J.; ten Eikelder, H. M. M.; Hilbers, P. A. J.; de Greef, T. F. A.; Meijer, E. W., Theoretical models of nonlinear effects in two-component cooperative supramolecular copolymerizations. *Nat Commun* **2011**, *2*, 509.
40. Green, M. M.; Reidy, M. P.; Johnson, R. D.; Darling, G.; O'Leary, D. J.; Willson, G., Macromolecular stereochemistry: the out-of-proportion influence of optically active comonomers on the conformational characteristics of polyisocyanates. The sergeants and soldiers experiment. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 6452-6454.
41. Green, M. M.; Peterson, N. C.; Sato, T.; Teramoto, A.; Cook, R.; Lifson, S., A helical polymer with a cooperative response to chiral information. *Science* **1995**, *268*, 1860-1866.
42. Smulders, M. M. J.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W., Insight into the Mechanisms of Cooperative Self-Assembly: The "Sergeants-and-Soldiers" Principle of Chiral and Achiral C3-Symmetrical Discotic Triamides. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *130*, 606-611.

43. Smulders, M. M. J.; Filot, I. A. W.; Leenders, J. M. A.; van der Schoot, P.; Palmans, A. R. A.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W., Tuning the Extent of Chiral Amplification by Temperature in a Dynamic Supramolecular Polymer. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *132*, 611-619.
44. Solomons, T. W. G.; Fryhle, C., *Organic Chemistry*. John Wiley & Sons: 2009.
45. Atkins, P. W.; Jones, L., *Principios de Química : Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. Bookman.
46. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J., Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, 578-580.
47. Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; MacDiarmid, A. G., for the discovery and development of conductive polymers. *Nobel Prize* **2000**.
48. Prasad, P. N., *Introduction to Biophotonics*. Wiley: 2004.
49. Nowacki, B.; Iamazaki, E.; Cirpan, A.; Karasz, F.; Atvars, T. D. Z.; Akcelrud, L., Highly efficient polymer blends from a polyfluorene derivative and PVK for LEDs. *Polymer* **2009**, *50*, 6057-6064.
50. Akcelrud, L., Electroluminescent polymers. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 875-962.
51. Ferreira, M.; Olivati, C.; Machado, A.; Assaka, A.; Giacometti, J.; Akcelrud, L.; Oliveira, O., Jr., Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of Polyfluorenes and Their Use in Polymer Light-Emitting Diodes. *J Polym Res* **2007**, *14*, 39-44.
52. Baek, Y.; Lim, S.; Yoo, E. J.; Kim, L. H.; Kim, H.; Lee, S. W.; Kim, S. H.; Park, C. E., Fluorinated Polyimide Gate Dielectrics for the Advancing the Electrical Stability of Organic Field-Effect Transistors. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 15209-15216.
53. Facchetti, A., Semiconductors for organic transistors. *Materials Today* **2007**, *10*, 28-37.
54. Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S., Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1324-1338.
55. de Freitas, J.; Pivrikas, A.; Nowacki, B.; Akcelrud, L.; Sariciftci, S.; Nogueira, A., Investigation of new PPV-type polymeric materials containing fluorene and thiophene units and their application in organic solar cells. *Synthetic Metals* **2010**, *160*, 1654-1661.
56. Therezio, E. M.; Rodrigues, P. C.; Tozoni, J. R.; Marletta, A.; Akcelrud, L., Energy-Transfer Processes in Donor-Acceptor Poly(fluorenevinylene-alt-4,7-dithienyl-2,1,3-benzothiadiazole). *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 13173-13180.
57. Wakim, S.; Aïch, B. R.; Tao, Y.; Leclerc, M., Charge Transport, Photovoltaic, and Thermoelectric Properties of Poly(2,7-Carbazole) and Poly(Indolo[3,2-b]Carbazole) Derivatives. *Polymer Reviews* **2008**, *48*, 432-462.
58. Yao, Q.; Chen, L.; Zhang, W.; Liufu, S.; Chen, X., Enhanced Thermoelectric Performance of Single-Walled Carbon Nanotubes/Polyaniline Hybrid Nanocomposites. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2445-2451.
59. Tozoni, J. R.; Guimarães, F. E. G.; Atvars, T. D. Z.; Nowacki, B.; Akcelrud, L.; Bonagamba, T. J., De-aggregation of polyfluorene derivative by blending with a series of poly(alkyl methacrylate)s with varying sidegroup sizes. *European Polymer Journal* **2009**, *45*, 2467-2477.
60. Tozoni, J. R.; Guimarães, F. E. G.; Atvars, T. D. Z.; Nowacki, B.; Marletta, A.; Akcelrud, L.; Bonagamba, T. J., De-aggregation of a polyfluorene derivative in clay nanocomposites: A photophysical study. *European Polymer Journal* **2011**, *47*, 2259-2265.
61. Nowacki, B.; deAzevedo, E. R.; Akcelrud, L., Solid-state NMR characterization of a series of copolymers containing fluorene, phenylene and thiophene units. *Polymer Testing* **2011**, *30*, 342-347.
62. Santos, G.; Fonseca, F. J.; Andrade, A. M.; Grova, I.; Akcelrud, L.; Pereira, L., Polymer Light Emitting Diode Using PFTPoly(9,9-dihexil-2,7-fluorenoilvinylene-alt-2,5thiophene). *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2010**, *10*, 2776-2778.
63. Ariu, M.; Sims, M.; Rahn, M. D.; Hill, J.; Fox, A. M.; Lidzey, D. G.; Oda, M.; Cabanillas-Gonzalez, J.; Bradley, D. D. C., Exciton migration in B-phase poly(9,9-dioctylfluorene). *Physical Review B* **2003**, *67*, 195333.

64. Liu, C.; Wang, Q.; Tian, H.; Liu, J.; Geng, Y.; Yan, D., Morphology and Structure of the  $\beta$  Phase Crystals of Monodisperse Polyfluorenes. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3025-3030.
65. Chunwaschirasiri, W.; Tanto, B.; Huber, D. L.; Winokur, M. J., Chain Conformations and Photoluminescence of Poly(di-n-octylfluorene). *Physical Review Letters* **2005**, *94*, 107402.
66. Tsoi, W. C.; Lidzey, D. G., Raman spectroscopy of fluorene oligomers in the  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -phases. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, *20*, 125213.
67. Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N., *Molecular fluorescence: principles and applications*. John Wiley & Sons: 2012.
68. Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer: 2007.
69. Fakis, M.; Anastopoulos, D.; Giannetas, V.; Persephonis, P., Influence of Aggregates and Solvent Aromaticity on the Emission of Conjugated Polymers. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 24897-24902.
70. Narayanan, A.; Varnavski, O. P.; Swager, T. M.; Goodson, T., Multiphoton Fluorescence Quenching of Conjugated Polymers for TNT Detection. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 881-884.
71. Jakubiak, R.; Collison, C. J.; Wan, W. C.; Rothberg, L. J.; Hsieh, B. R., Aggregation Quenching of Luminescence in Electroluminescent Conjugated Polymers. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 2394-2398.
72. Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Santos, D. A. D.; Bredas, J. L.; Logdlund, M.; Salaneck, W. R., Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature* **1999**, *397*, 121-128.
73. Nina Berova, K. N., Robert W. Woody., *Circular Dichroism: Principles and Applications*. 2nd. ed.; Wiley, VCH: 2000; p 912.
74. Whitmore, L.; Wallace, B. A., Protein secondary structure analyses from circular dichroism spectroscopy: methods and reference databases. *Biopolymers* **2008**, *89*, 392-400.
75. Kelly, S. M.; Jess, T. J.; Price, N. C., How to study proteins by circular dichroism. *Biochimica Et Biophysica Acta-Proteins and Proteomics* **2005**, *1751*, 119-139.
76. Chen, Y. H.; Yang, J. T.; Chau, K. H., DETERMINATION OF HELIX AND BETA-FORM OF PROTEINS IN AQUEOUS-SOLUTION BY CIRCULAR-DICHOISM. *Biochemistry* **1974**, *13*, 3350-3359.
77. Oda, M.; Nothofer, H. G.; Lieser, G.; Scherf, U.; Meskers, S. C. J.; Neher, D., Circularly Polarized Electroluminescence from Liquid-Crystalline Chiral Polyfluorenes. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 362-365.
78. Wang, Y.; Sakamoto, T.; Nakano, T., Molecular chirality induction to an achiral [small pi]-conjugated polymer by circularly polarized light. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 1871-1873.
79. Abbel, R.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W., Fluorene-based materials and their supramolecular properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 4215-4233.
80. Krykunov, M.; Kundrat, M. D.; Autschbach, J., Calculation of circular dichroism spectra from optical rotatory dispersion, and vice versa, as complementary tools for theoretical studies of optical activity using time-dependent density functional theory. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*, 194110.
81. Baev, A.; Samoc, M.; Prasad, P. N.; Krykunov, M.; Autschbach, J., A quantum chemical approach to the design of chiral negative index materials. *Opt. Express* **2007**, *15*, 5730-5741.
82. Oh, H. S.; He, G. S.; Law, W.-C.; Baev, A.; Jee, H.; Liu, X.; Urbas, A.; Lee, C.-W.; Choi, B. L.; Swihart, M. T.; Prasad, P. N., Manipulating Nanoscale Interactions in a Polymer Nanocomposite for Chiral Control of Linear and Nonlinear Optical Functions. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 1607-1611.
83. Craig, M. R.; Jonkheijm, P.; Meskers, S. C. J.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W., The Chiroptical Properties of a Thermally Annealed Film of Chiral Substituted Polyfluorene Depend on Film Thickness. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1435-1438.

84. Langeveld-Voss, B. M. W.; Janssen, R. A. J.; Christiaans, M. P. T.; Meskers, S. C. J.; Dekkers, H. P. J. M.; Meijer, E. W., Circular Dichroism and Circular Polarization of Photoluminescence of Highly Ordered Poly{3,4-di[(S)-2-methylbutoxy]thiophene}. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 4908-4909.
85. Lakhwani, G. Probing pi-conjugated polymers with circularly polarized light. Universiteit Eindhoven, 2009.
86. Cirpan, A.; Ding, L.; Karasz, F. E., Optical and electroluminescent properties of polyfluorene copolymers and their blends. *Polymer* **2005**, *46*, 811-817.
87. Cirpan, A.; Ding, L.; Karasz, F. E., Efficient light emitting diodes from polyfluorene copolymer blends. *Synthetic Metals* **2005**, *150*, 195-198.
88. Lee, J.-F.; Hsu, S. L.-C., Efficient white polymer-light-emitting-diodes based on polyfluorene end-capped with yellowish-green fluorescent dye and blended with a red phosphorescent iridium complex. *Polymer* **2009**, *50*, 2558-2564.
89. Rappoport, Z.; Marek, I., *The Chemistry of Organomagnesium Compounds*. John Wiley & Sons: 2008; Vol. 173.
90. Matthews, W. S.; Bares, J. E.; Bartmess, J. E.; Bordwell, F. G.; Cornforth, F. J.; Drucker, G. E.; Margolin, Z.; McCallum, R. J.; McCollum, G. J.; Vanier, N. R., Equilibrium acidities of carbon acids. VI. Establishment of an absolute scale of acidities in dimethyl sulfoxide solution. *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 7006-7014.
91. Chen, S.-H.; Shiau, C.-S.; Tsai, L.-R.; Chen, Y., Poly(9,9-dihexylfluorene) derivatives containing electron-transporting aromatic triazole segments: Synthesis, optical and electrochemical properties. *Polymer* **2006**, *47*, 8436-8443.
92. Aïch, R. B.; Blouin, N.; Bouchard, A.; Leclerc, M., Electrical and Thermoelectric Properties of Poly(2,7-Carbazole) Derivatives. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 751-757.
93. Zhou, E.; Cong, J.; Tajima, K.; Hashimoto, K., Synthesis and Photovoltaic Properties of Donor-Acceptor Copolymers Based on 5,8-Dithien-2-yl-2,3-diphenylquinoxaline. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 4890-4895.
94. Sendur, M.; Balan, A.; Baran, D.; Karabay, B.; Toppare, L., Combination of donor characters in a donor-acceptor-donor (DAD) type polymer containing benzothiadiazole as the acceptor unit. *Organic Electronics* **2010**, *11*, 1877-1885.
95. Zhan, X.; Liu, Y.; Wu, X.; Wang, S.; Zhu, D., New Series of Blue-Emitting and Electron-Transporting Copolymers Based on Fluorene. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2529-2537.
96. Heck, R. F.; Negishi, E.-i.; Suzuki, A., *For palladium-catalyzed cross couplings in organic synthesis*. Nobel Prize in Chemistry: 2010.
97. Komiya, S., *Synthesis of organometallic compounds*. J. Wiley & Sons: 1997.
98. Lennox, A. J.; Lloyd-Jones, G. C., Selection of boron reagents for Suzuki-Miyaura coupling. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 412-443.
99. Kuivila, H. G.; Reuwer Jr, J. F.; Mangravite, J. A., Electrophilic displacement reactions: XV. Kinetics and mechanism of the base-catalyzed protodeboronation of areneboronic acids. *Canadian Journal of Chemistry* **1963**, *41*, 3081-3090.
100. Lennox, A. J.; Lloyd-Jones, G. C., Transmetalation in the Suzuki-Miyaura coupling: The fork in the trail. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 7362-7370.
101. Miyaura, N.; Suzuki, A., Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 2457-2483.
102. Johansson Seechurn, C. C. C.; Kitching, M. O.; Colacot, T. J.; Snieckus, V., Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 5062-5085.
103. Besley, N. A.; Hirst, J. D., Theoretical studies toward quantitative protein circular dichroism calculations. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 9636-9644.
104. Wagnière, G. H., *On Chirality and the Universal Asymmetry: Reflections on Image and Mirror Image*. Wiley: 2008.
105. Faulkner, T. R.; Marcott, C.; Moscovitz, A.; Overend, J., Anharmonic effects in vibrational circular dichroism. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 8160-8168.

106. Choi, J.-H.; Lee, H.; Lee, K.-K.; Hahn, S.; Cho, M., Computational spectroscopy of ubiquitin: Comparison between theory and experiments. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *126*, 045102.
107. *ACD/Structure Elucidator*, 6.0; Advanced Chemistry Development, Inc.: 2014.
108. Silverstein, R. M., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. LTC: 2007.
109. Spectral Database for Organic Compounds SDBS. [sdb.sdb.aist.go.jp](http://sdb.sdb.aist.go.jp) (acessado no período dentre 2010 e 2015),
110. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* **1988**, *37*, 785-789.
111. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.
112. Zhang, Y.; Liu, B.; Cao, Y., Synthesis and characterization of a water-soluble carboxylated polyfluorene and its fluorescence quenching by cationic quenchers and proteins. *Chemistry—An Asian Journal* **2008**, *3*, 739-745.
113. Saikia, G.; Iyer, P. K., Facile C–H alkylation in water: enabling defect-free materials for optoelectronic devices. *The Journal of organic chemistry* **2010**, *75*, 2714-2717.
114. Wang, Y.; Zhang, Y.; Liu, B., Conjugated polyelectrolyte based fluorescence turn-on assay for real-time monitoring of protease activity. *Analytical chemistry* **2010**, *82*, 8604-8610.
115. Cribiú, R.; Jäger, C.; Nevado, C., Syntheses and biological evaluation of iriomoteolide 3a and analogues. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 8780-8783.
116. Sarı, A.; Biçer, A.; Karaipekli, A., Synthesis, characterization, thermal properties of a series of stearic acid esters as novel solid–liquid phase change materials. *Materials Letters* **2009**, *63*, 1213-1216.
117. Jo, J.; Chi, C.; Höger, S.; Wegner, G.; Yoon, D. Y., Synthesis and characterization of monodisperse oligofluorenes. *Chemistry-A European Journal* **2004**, *10*, 2681-2688.
118. Guo, Z.-S.; Zhao, L.; Pei, J.; Zhou, Z.-L.; Gibson, G.; Brug, J.; Lam, S.; Mao, S. S., CdSe/ZnS nanoparticle composites with amine-functionalized polyfluorene derivatives for polymeric light-emitting diodes: synthesis, photophysical properties, and the electroluminescent performance. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1860-1866.
119. Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B., *Química orgânica*. LTC: 2002.
120. Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N., Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkoxydiboron with Haloarenes: A Direct Procedure for Arylboronic Esters. *The Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60*, 7508-7510.
121. Hatada, K.; Kitayama, T., *NMR spectroscopy of polymers*. Springer Science & Business Media: 2004.
122. Bovey, F. A.; Mirau, P. A., *NMR of Polymers*. Academic Press: 1996.
123. Rodrigues, P. C.; Berlim, L. S.; Azevedo, D.; Saavedra, N. C.; Prasad, P. N.; Schreiner, W. H.; Atvars, T. D. Z.; Akcelrud, L., Electronic Structure and Optical Properties of an Alternated Fluorene–Benzothiadiazole Copolymer: Interplay between Experimental and Theoretical Data. *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116*, 3681-3690.
124. Okamoto, T.; Jiang, Y.; Qu, F.; Mayer, A. C.; Parmer, J. E.; McGehee, M. D.; Bao, Z., Synthesis and Characterization of Pentacene– and Anthradithiophene– Fluorene

Conjugated Copolymers Synthesized by Suzuki Reactions. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6977-6980.

125. Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S., Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 5868-5923.

126. Akcelrud, L., *Fundamentos da ciência dos polímeros*. Manole.

127. Canevarolo, S. V., *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Artliber: 2006.

128. Chen, P.; Yang, G.-Z.; Wang, C.-M.; Wang, W.; Wang, M.; Liu, T., Side-chain effects on the morphology and properties of fluorene-based alternating copolymers. *Polymer International* **2007**, *56*, 996-1005.

129. Kulkarni, A. P.; Zhu, Y.; Jenekhe, S. A., Quinoxaline-Containing Polyfluorenes: Synthesis, Photophysics, and Stable Blue Electroluminescence. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1553-1563.

130. Yang, W.; Huang, J.; Liu, C.; Niu, Y.; Hou, Q.; Yang, R.; Cao, Y., Enhancement of color purity in blue-emitting fluorene-pyridine-based copolymers by controlling the chain rigidity and effective conjugation length. *Polymer* **2004**, *45*, 865-872.

131. Liu, B.; Yu, W. L.; Lai, Y. H.; Huang, W., Blue-light-emitting fluorene-based polymers with tunable electronic properties. *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 1984-1991.

132. Huang, S. T.; Liaw, D. J.; Hsieh, L. G.; Chang, C. C.; Leung, M. K.; Wang, K. L.; Chen, W. T.; Lee, K. R.; Lai, J. Y.; Chan, L. H.; Chen, C. T., Synthesis and Electroluminescent Properties of Polyfluorene-Based Conjugated Polymers Containing Bipolar Groups. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 6231-6245.

133. Koeckelberghs, G.; Samyn, C.; Miura, A.; De Feyter, S.; De Schryver, F. C.; Sioncke, S.; Verbiest, T.; de Schaetzen, G.; Persoons, A., Polar Order in Spin-Coated Films of a Regioregular Chiral Poly[(S)-3-(3,7-dimethyloctyl)thiophene]. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 708-712.

134. Girish, L.; Guy, K.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J., The chiroptical properties of chiral substituted poly[3-((3S)-3,7-dimethyloctyl)thiophene] as a function of film thickness. *Chem Phys Lett* **2007**, *437*, 193-197.

135. Lakhwani, G.; Meskers, S. C. J., Insights from Chiral Polyfluorene on the Unification of Molecular Exciton and Cholesteric Liquid Crystal Theories for Chiroptical Phenomena. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *116*, 1121-1128.

136. Donley, C. L.; Zaumseil, J.; Andreasen, J. W.; Nielsen, M. M.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H.; Kim, J.-S., Effects of Packing Structure on the Optoelectronic and Charge Transport Properties in Poly(9,9-di-n-octylfluorene-alt-benzothiadiazole). *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 12890-12899.

137. Jen, T.-H.; Wang, K.-K.; Chen, S.-A., Effect of thermal stability on performance of  $\beta$ -phase poly(9,9-di-n-octylfluorene) in deep blue electroluminescence. *Polymer* **2012**, *53*, 5850-5855.

138. Knaapila, M.; Torkkeli, M.; Galbrecht, F.; Scherf, U., Crystalline and Noncrystalline Forms of Poly(9,9-diheptylfluorene). *Macromolecules* **2013**, *46*, 836-843.

139. Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Ungar, G.; Hill, J.; Whitehead, K. S., Interplay of Physical Structure and Photophysics for a Liquid Crystalline Polyfluorene. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5810-5817.

140. Yang, Y.; Zhang, Y.; Wei, Z., Supramolecular Helices: Chirality Transfer from Conjugated Molecules to Structures. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 6039-6049.

141. Katsonis, N.; Lacaze, E.; Ferrarini, A., Controlling chirality with helix inversion in cholesteric liquid crystals. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 7088-7097.

142. Koeckelberghs, G.; Vangheluwe, M.; Persoons, A.; Verbiest, T., Chirality in Poly(phenylene-alt-bithiophene)s: A Comprehensive Study of Their Behavior in Film and Nonsolvents. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8142-8150.

143. Kaeser, A.; Fischer, I.; Abbel, R.; Besenius, P.; Dasgupta, D.; Gillisen, M. A. J.; Portale, G.; Stevens, A. L.; Herz, L. M.; Schenning, A. P. H. J., Side Chains Control Dynamics and Self-Sorting in Fluorescent Organic Nanoparticles. *ACS Nano* **2012**, *7*, 408-416.

144. Shimizu, T., *Self-assembled nanomaterials II: nanotubes*. Springer: 2008; Vol. 1.
145. Nowacki, B.; Oh, H.; Zanlorenzi, C.; Jee, H.; Baev, A.; Prasad, P. N.; Akcelrud, L., Design and Synthesis of Polymers for Chiral Photonics. *Macromolecules* **2013**, *46*, 7158-7165.
146. Xu, X.; Cao, D., Multiscaled density-functional theory for helical polymers. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, -.
147. Wu, L.; Yang, Z.; Zhao, M.; Zhang, P.; Lu, Z.; Yu, Y.; Li, S.; Yuan, X., What makes single-helical metamaterials generate &#x201C;pure&#x201D; circularly polarized light? *Opt. Express* **2012**, *20*, 1552-1560.
148. Tinoco, I., Circular Dichroism and Rotatory Dispersion Curves for Helices. *Journal of the American Chemical Society* **1964**, *86*, 297-298.
149. Greenfield, N. J.; Fasman, G. D., Computed circular dichroism spectra for the evaluation of protein conformation. *Biochemistry* **1969**, *8*, 4108-4116.
150. Zeng, G.; Yu, W.-L.; Chua, S.-J.; Huang, W., Spectral and Thermal Spectral Stability Study for Fluorene-Based Conjugated Polymers. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6907-6914.
151. Schmid, S. A.; Abbel, R.; Schenning, A. P. H.; Meijer, E. W.; Sijbesma, R. P.; Herz, L. M., Analyzing the Molecular Weight Distribution in Supramolecular Polymers. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 17696-17704.